PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-256337
(43)Date of publication of application : 13.09.1994

(51)Int.Cl. C07D307/79
C07D311/58
C07D405/12
C07D405/12
C07D405/12
C07D407/12
C07D407/12
C09K 19/34
G09F 9/35

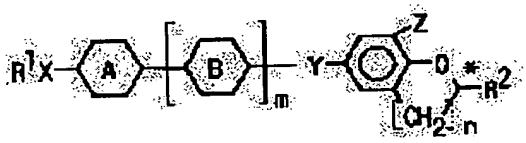
(21)Application number : 05-049712
(22)Date of filing : 10.03.1993

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC
SAGAMI CHEM RES CENTER

(72)Inventor : TAKEHARA SADAO
NAKAMURA KAYOKO
HIYAMA TAMEJIROU
KUSUMOTO TETSUO
SATO KENICHI

(54) OPTICALLY ACTIVE CYCLIC ETHER COMPOUND AND LIQUID CRYSTAL COMPOSITION CONTAINING THE COMPOUND

(57)Abstract:
PURPOSE: To obtain an optically active compound capable of inducing large spontaneous polarization and giving a ferroelectric liquid crystal composition having quick response by adding a small amount of the compound to a matrix liquid crystal exhibiting smectic C phase.
CONSTITUTION: The optically active cyclic ether compound of the formula [R1 is 1-18C alkyl which may be substituted with F or 1-10C alkoxy; X is single bond, O, COO or OCO; (m) is 0 or 1; rings A and B are 1,4-phenylene, trans-1,4- cyclohexylene, pyrimidin-2,5-diyl, pyridin-2,5-diyl, pyrazin-2,5-diyl or trans-1,3- dioxan-2,5-diyl; Y is COO or CH2O (X is single bond or O when Y is CH2O); (n) is 1 or 2; Z is H, halogen, OCHF2, OCH3, OCF3, CN or NO2; R2 is 1-10C alkyl; * is asymmetric carbon atom having (R) or (S) configuration], e.g. (+)-2-hexyl-5-(4-octyloxyphenyl)carbonyloxy-2,3-dihydrobenzofuran.



LEGAL STATUS
[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

DETAILED DESCRIPTION

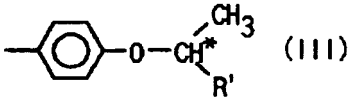
[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Industrial Application] This invention relates mainly to the charge of ferroelectric liquid crystal display material excellent in responsibility and memory nature in more detail about a new optical-activity cyclic ether compound about the liquid crystal ingredient containing a chroman derivative, a dihydrobenzofuran derivative, and them.
[0002]
[Description of the Prior Art] a liquid crystal display component -- the outstanding description (it can be used also in the possibility of low-battery actuation, a low power, and a thin display, and a bright location, and an eye does not get tired.) -- current -- it is used widely. However, it sets in TN mold which is the before long most general means of displaying. Since storage (memory effect) of the display at the time of a response being very slow as compared with other luminescence mold means of displaying, such as CRT, and cutting impression electric field is not obtained, Application to an animation side has many constraint, and the required optical shutter of a high-speed response, a printer head, or television that still needs a time-sharing drive was not able to say it as the means of displaying which was not necessarily suitable.
[0003] Since the means of displaying using a ferroelectric liquid crystal is reported, and the high-speed response and memory effect of 100 to 1000 times of a TN liquid crystal are recently acquired according to this, it is expected as a next-generation liquid crystal display component, and researches and developments are furthered briskly now.
[0004] A chiral smectic C (it abbreviates to SC* hereafter) phase is low viscosity most, and the liquid crystal phase of a ferroelectric liquid crystal has it, although it belongs to the chiral smectic phase of a tilt system. [most desirable]
[0005] Although many liquid crystal compounds in which SC* phase is shown are already compounded and it inquires SC* phase is shown in a large temperature requirement including the following conditions, i.e., (b) room temperature, for using as a ferroelectric liquid crystal component, In order to acquire a stacking tendency with good (b), it has a suitable phase sequence for the elevated-temperature side of SC* phase with the large spiral pitch, (Ha) A compound with which are independently satisfied having a suitable tilt angle, that (d) viscosity is small, that (e) spontaneous polarization is large to some extent, that a (**) high-speed response is shown, etc. is not known. Therefore, it is necessary to use as a liquid crystal constituent (for it to abbreviate to SC* liquid crystal constituent hereafter) in which several sorts or the compound beyond it is mixed, and SC* phase is shown.
[0006] Since it consists of a compound [achiral / as the preparation approach of SC* liquid crystal constituent], and the approach of adding the dopant which becomes the parent liquid crystal (it abbreviates to SC parent liquid crystal hereafter) in which a smectic C (it abbreviates to SC hereafter) phase is shown from an optically active compound as the so-called chiral dopant can obtain the constituent of low viscosity and the high-speed response of it is attained, most generally it is used.
[0007] Although SC* phase does not necessarily need to be shown and even a liquid crystal phase does not need to be shown if the compound used as a chiral dopant is independent, it is

required to show properties, like to carry out induction of spontaneous polarization sufficient by little addition for a liquid crystal constituent or the pitch of the spiral which carries out induction as a chiral dopant is large enough.

[0008] In order to carry out induction of the big spontaneous polarization as a chiral dopant, if possible, the radical which has the strong dipole moment approaches the main frame (core) and asymmetric carbon atom of a compound molecule, and it is already known that to be fixed is required. It is a general formula (III) as a compound in which it is satisfied with of such conditions to some extent, and comparatively large spontaneous polarization is shown.

[0009]

[Formula 3]



(III)

[0010] (-- R' expresses a two or more carbon atomic numbers alkyl group among a formula, and C* expresses an asymmetric carbon atom.) -- the liquid crystal compound which has the optical-activity radical expressed is known from before. (It indicates in collection [of the 11th liquid crystal debate lecture drafts] P174 grade)

[0011] However, even if it adds this compound to SC parent liquid crystal as a principal component of a chiral dopant, it is difficult to obtain SC* liquid crystal constituent of high-speed responsibility. That is, since the magnitude of the spontaneous polarization which carries out induction is not so large, when the spontaneous polarization which will carry out induction if there are few additions as a chiral dopant makes [many] an addition sufficiently greatly conversely, it is for raising the viscosity of a constituent greatly. As one of the causes which are not sufficiently large, it is mentioned that immobilization of a dipole (unpaired electron pair on an oxygen atom in this case) is not enough. Although it is necessary to check the free rotation in carbon-oxygen association in order to fix, it is a means for that purpose also with leading also introducing substituents, such as a halogen atom and a cyano group, into the ortho position of a phenyl group. In this case, since the dipole moment by the substituent is also added, it is possible to enlarge spontaneous polarization very much. However, installation of such a substituent had the trouble of enlarging viscosity of a compound remarkable.

[0012]

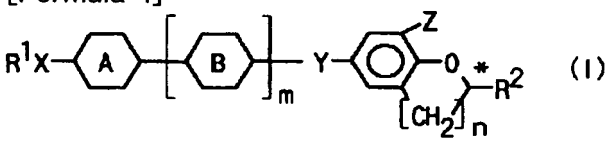
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The radical which has the strong dipole moment is being approached and fixed to the main frame and asymmetric carbon atom of a compound molecule, and moreover the technical problem which this invention tends to solve offers a viscous low optically active compound, contains the compound further, and is to offer the possible ferroelectric liquid crystal constituent of a high-speed response.

[0013]

[Means for Solving the Problem] This invention is a general formula (I), in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0014]

[Formula 4]



(I)

[0015] (Among a formula, R1 expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-18 which may be permuted by the alkoxyl group of a fluorine atom or the carbon atomic numbers 1-10, and expresses the straight chain-like alkyl group of the carbon atomic numbers 3-12 preferably.) Although X expresses single bond, -O-, -COO-, or -OCO-, single bond or -O- is expressed preferably. 1, 4-phenylene group by which m expresses 0 or 1 and Ring A and Ring B may be permuted with one piece or two fluorine atoms in independent, respectively, Although a transformer -1, 4-cyclo hexylene radical, a pyrimidine -2, 5-diyl radical, a pyridine -2, 5-diyl

radical, pyrazine -2, 5-diyl radical or a transformer -1, the 3-dioxane -2, and 5-diyl radical are expressed 1 which may be preferably permuted with one piece or two fluorine atoms, 4-phenylene group or a transformer -1, and 4-cyclo hexylene radical are expressed, and when it is m= 1, as for either [at least] Ring A or the ring B, it is desirable that it is 1 and 4-phenylene group. Although Y expresses -COO- or -CH2O-, -COO- is expressed preferably, and when Y is -CH2O-, X expresses single bond or -O-. Although n expresses 1 or 2 and Z expresses a hydrogen atom, a halogen atom, -OCHF2, -OCH3, -OCF3, -CN, or -NO2, a hydrogen atom, a fluorine atom, -CN, or -NO2 is expressed preferably. Although R2 expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-10, the straight chain-like alkyl group of the carbon atomic numbers 1-10 is expressed preferably. * The carbon atom expresses that it is the asymmetric carbon atom of (R) or (S) arrangement. The optical activity cyclic ether compound expressed is offered.

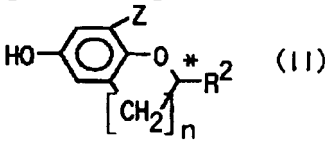
[0016] In a general formula (I), the compound which is n= 1 is a dihydrobenzofuran derivative, and the compound which is n= 2 is a chroman derivative.

[0017] In the radical of the above-mentioned general formula (III), since the compound of the general formula (I) of this invention has the structure which the methyl group connected with the ortho position of a phenyl group with the methylene chain, it can fix the dipole moment of an oxygen atom in the direction perpendicular to the molecule major axis of a liquid crystal molecule, and, moreover, does not have the viscous increase by installation of the above substituents, either. Moreover, it is also possible to introduce a substituent into other ortho positions depending on the case, and to enlarge spontaneous polarization further.

[0018] This invention is a general formula (II) important as manufacture intermediate field of an optically active compound expressed with a general formula (I) again.

[0019]

[Formula 5]



(II)

[0020] (type Naka, n, Z and R2, and * express the same semantics also in a general formula (I). The optically active compound which is) and is expressed is offered. This invention offers the liquid crystal constituent which contains the optically active compound expressed with a general formula (I) or a general formula (II) again.

[0021] The liquid crystal constituent of this invention contains at least one sort of a general formula (I) or the compound of (II) as a constituent, and a part of chiral dopant or its SC* liquid crystal constituent which makes all and it comes to add is especially the most desirable as an object for a ferroelectric liquid crystal display to SC parent liquid crystal which is a principal component in at least one sort of a general formula (I) or the compound of (II). Moreover, the compound of the general formula (I) of this invention can also be used for a nematic liquid crystal as a TN liquid crystal by carrying out little addition at the so-called prevention of a reverse domain, or the application as STN mold liquid crystal.

[0022] Furthermore, this invention also offers the liquid crystal device which used the above-mentioned liquid crystal constituent. Although the liquid crystal device of this invention is mainly a ferroelectric liquid crystal display device, the liquid crystal display component of TN mold using the usual nematic (cholesteric) liquid crystal, a STN mold, or a phase transition mold, a light modulation element, a nonlinear optical element, the component for optical computers, etc. are included besides this.

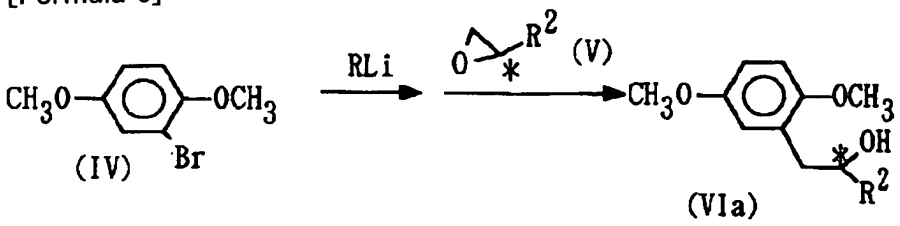
[0023] The compound of the general formula (I) of this invention can be manufactured according to the following manufacture approaches.

[0024] [When it is the compound whose Z is a hydrogen atom in a general formula (I)]

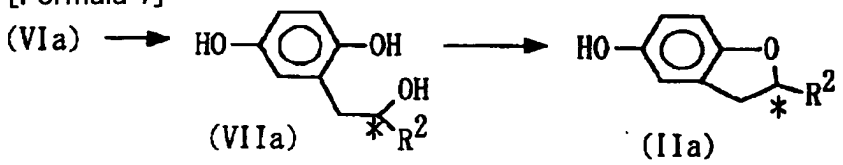
1) The dihydrobenzofuran derivative of a general formula (Ia) (compound which is Z=H in a general formula (I) and is n= 1)

[0025]

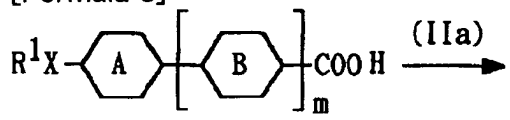
[Formula 6]

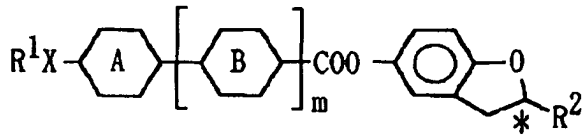


[0026] (Among a formula, R expresses an alkyl group and R2 and * express the same semantics also in a general formula (I).)
1 expressed with the general formula (VIa) which has optical activity 2-hydroxyalkyl radical, and 4-dimethoxybenzene derivative are obtained by RICHIO-izing 1-BUROMO -2 of a formula (IV), and 5-dimethoxybenzene with alkyl lithium, and making it react with the optical activity oxirane derivative expressed with a general formula (V), the bottom of copper(I) salt existence, such as copper iodide (I), or after considering as a copper ate-complex.
[0027]
[Formula 7]

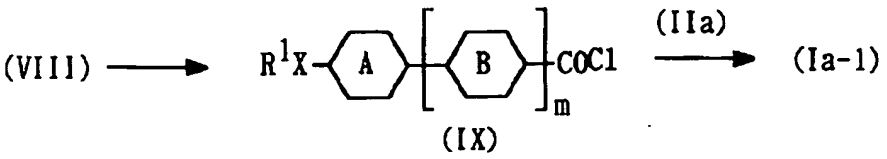


[0028] (R2 and * express the same semantics also in a general formula (I) among a formula.)
Next, the compound of a general formula (IIa) can be obtained by demethylating the compound of a general formula (VIa) by a dimethyl sulfide-aluminum chloride etc., considering as the triol object of a general formula (VIIa), and making it cyclize under acid-catalyst existence further.
[0029] Or it is possible to obtain the compound of a general formula (IIa) also by the compound of this general formula (IIa) replacing with the optical-activity oxirane derivative of a general formula (V) in the above-mentioned process in an optical-isomer separation column, since separation of the (R) object and the (S) object is possible, and making it react similarly using racemic modification, and isolating the obtained compound preparatively using a column.
[0030]
[Formula 8]

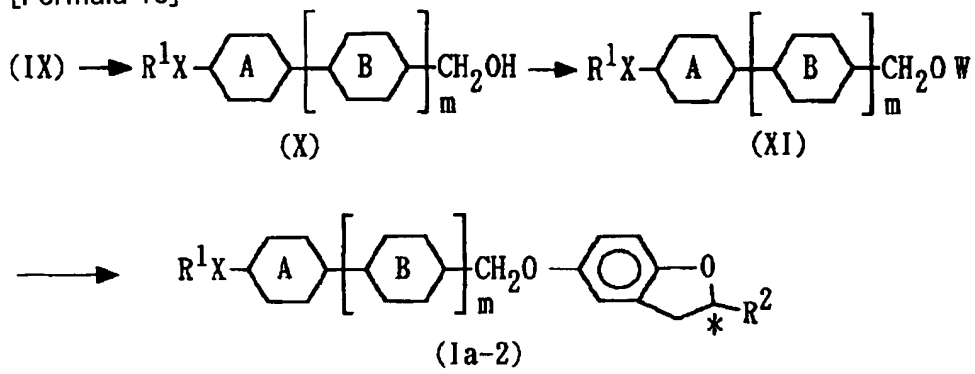




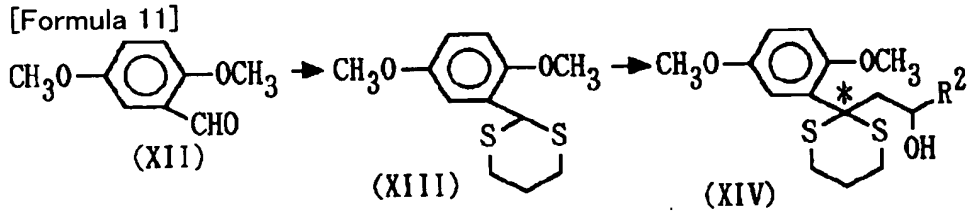
[0031] (R1, X, m, Ring A, rings B and R2, and * express the same semantics also in a general formula (I) among a formula.)
Y can obtain the compound of the general formula (Ia-1) which is -COO- among the compounds of (Ia) by making the compound of this general formula (IIa) react with the carboxylic-acid derivative expressed with a general formula (VIII) under condensing agent existence.
[0032]
[Formula 9]



[0033] (R1, X, m, Ring A, and Ring B express the same semantics also in a general formula (I) among a formula.)
Or after making the carboxylic-acid derivative of a general formula (VIII) into the acid chloride of a general formula (IX) by chlorination agents, such as a thionyl chloride, the compound of a general formula (Ia-1) can be obtained also by making it react to the bottom of alkali existence, such as a pyridine, with the compound of a general formula (IIa).
[0034]
[Formula 10]



[0035] (R1, X, m, Ring A, rings B and R2, and * express the same semantics also in a general formula (I) among a formula, and W expresses leaving groups, such as a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom, or p-tosyl (tosyl) radical.)
Moreover, the compound whose X is single bond or -O- among the acid chlorides of a general formula (IX) is returned with an aluminum-hydroxide lithium etc. After halogenating or tosylating the alcoholic body of the obtained general formula (X) and considering as the compound of a general formula (XI), by making it react with the compound of a general formula (IIa) under base existence In a general formula (Ia), the compound of the general formula (Ia-2) whose Y is -CH2O- can be obtained.
[0036] Here, the carboxylic-acid derivative of a general formula (VIII) is a compound well known as synthetic intermediate field of a liquid crystal compound, and the part is marketed and can also manufacture the other compound easily by the well-known approach from a commercial compound.
[0037] Moreover, it is easily compoundable from epichlorohydrin [optical activity / compound / with which the part is marketed and is not marketed / marketing / derivative / of a general formula (V) / optical-activity oxirane].
[0038] 2) The chroman derivative of a general formula (Ib) (compound which is Z=H in a general formula (I) and is n= 2)
[0039]
[Formula 11]

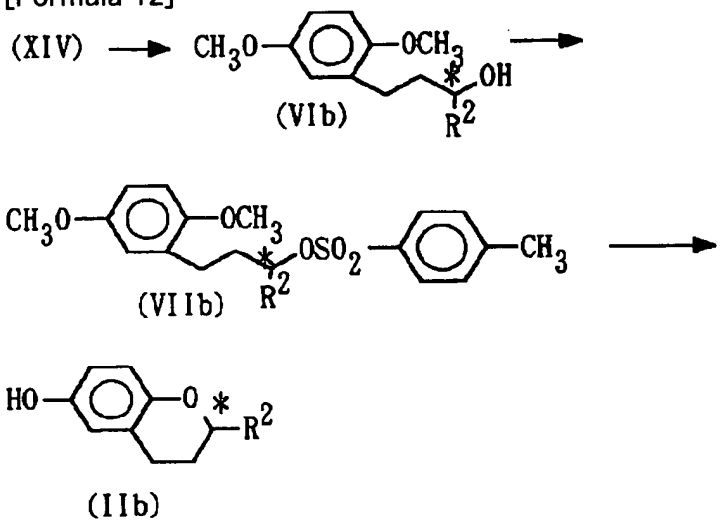


[0040] (R2 and * express the same semantics also in a general formula (I) among a formula.)
Thioacetal-ize 2 of a commercial formula (XII), and 5-dimethoxy benzaldehyde by propane dithiol,

make the dithiane derivative of the obtained formula (XIII) into an anion by the strong base, it is made to react with the oxirane derivative of a general formula [optical activity subsequently] (V), and the dithiane (2-hydroxyalkyl) derivative of an optical activity general formula (XIV) is obtained.

[0041]

[Formula 12]

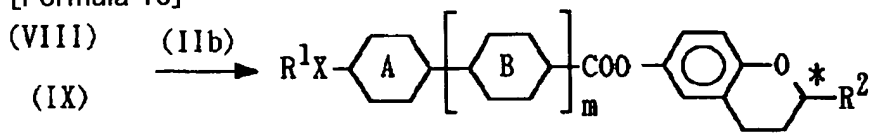


(VIb) (VIIb) (IIb)

[0042] (R2 and * express the same semantics also in a general formula (I) among a formula.) Next, the compound of a general formula (XIV) is desulfurized in reduction with a Raney nickel catalyst, and 1 of the general formula (VIb) which has optical activity 3-hydroxyalkyl radical, and 4-dimethoxybenzene derivative are obtained. Furthermore, after tosylating a hydroxyl group, it demethylates like the case of the above 1, and can be made to be able to cyclize, and the compound of a general formula (IIb) can be obtained.

[0043]

[Formula 13]



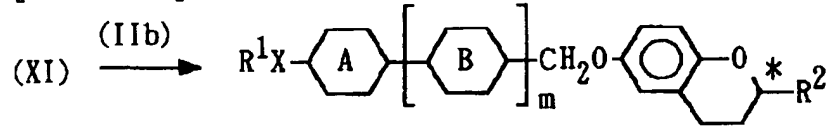
(Ib-1)

[0044] (R1, X, m, Ring A, rings B and R2, and * express the same semantics also in a general formula (I) among a formula.)

By making the compound of this general formula (IIb), the carboxylic acid of a general formula (VIII), or the acid chloride of a general formula (IX) react, Y can obtain the compound of the general formula (Ib-1) which is -COO- among the compounds of a general formula (Ib).

[0045]

[Formula 14]

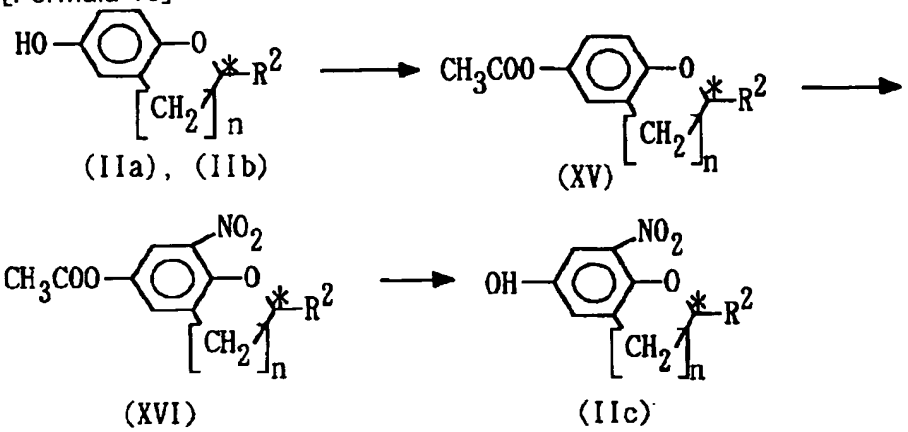


(Ib-2)

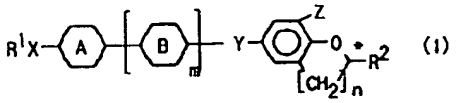
[0046] (R1, X, m, Ring A, rings B and R2, and * express the same semantics also in a general formula (I) among a formula.)

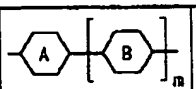
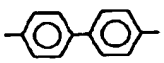
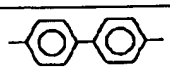
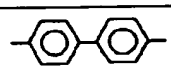
Furthermore, in a general formula (Ib), the compound of the general formula (Ib-2) whose Y is -CH2O- can be similarly obtained from the compound of a general formula (IIb), and the compound of a general formula (XI).

[0047] [When it is the compound whose Z is radicals other than a hydrogen atom in a general formula (I)]
[0048]
[Formula 15]

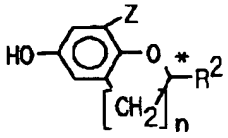


[0049] (n, R2, and * express the same semantics also in a general formula (I) among a formula.) the general formula (IIa) obtained by the above 1 and 2 -- or (IIb) can acquire the nitro object of a general formula (XVI) by acetylating the hydroxyl group of a compound and nitrating the acetyl object of the obtained general formula (XV). This is deacetylated and the general formula (IIc) whose Z is a nitro group can be obtained.
[0050] After returning the nitro group of the compound of a general formula (XVI) or a general formula (IIc) here, considering as the amino group and diazotizing by the sodium nitrite, in a general formula (II), each compound whose Z is a halogen atom or -CN, or its acetyl object can be acquired by decomposing.
[0051] Although similarly the acetyl object of the compound whose Z is -OH can also be acquired in a general formula (II), each compound whose Z is -OCH3 and -OCF3 in a general formula (II) methylation or by trifluoromethyl-izing and subsequently deacetylating about this can be obtained with a conventional method.
[0052] Although the compound expressed with the general formula (I) of this invention and (II) as mentioned above can be obtained, each concrete compound belonging to these can be checked with the means of phase transition temperature, such as the melting point, an infrared absorption spectrum (IR), a nuclear-magnetic-resonance spectrum (NMR), a mass spectrum (MS), etc.
[0053] The example of the typical thing of the compound of the general formula (I) obtained thus is shown in the 1st table.
[0054]
[Table 1]

第１表  (I)

No.	R^1X		Y	n	Z	R^2	相転移温度（℃）
(I-1)	n-C8H17O		COO	1	H	n-C6H13	53(Cr→N*) 59(N*-I)
(I-2)	n-C8H17O		COO	1	H	n-C6H13	115(Cr→Sc*) 140(Sc*-SA) 183(SA-N*) 185(N*-I)
(I-3)	n-C8H17O		COO	1	NO2	n-C6H13	111(Cr→Sc*) 112(Sc*-SA) 180(SA-I)
(I-4)	n-C8H17O		COO	2	H	n-C6H13	72(Cr→N*) 79(N*-I)
(I-5)	n-C8H17O		COO	2	H	n-C6H13	74(Cr→Sc*) 154.5(Sc*-SA) 167.5(SA-N*) 187.5(N*-I)
(I-6)	n-C7H15		COO	2	H	n-C6H13	51(Cr→N*) 45(SA-N*) 74(N*-I)

[0055] (In a chiral nematic phase and SA, smectic A phase and N* expresses a chiral nematic phase, and, as for front Naka and Cr, I expresses [crystal phase and SC*] an isotropic liquid phase respectively.)
Moreover, the example of the typical thing of the compound of the general formula (II) which is the intermediate field of the compound of a general formula (I) is shown in the 2nd table.
[0056]
[Table 2]

第２表  (II)

No.	n	Z	R^2	光学純度（%）	$[\alpha]_D^{20}$（°）	融点（℃）
(II-1)	1	H	n-C6H13	90	+33.7	57
(II-2)	1	NO2	n-C6H13	100	-44.1	56
(II-3)	2	H	n-C6H13	94	-83.2	51

[0057] By carrying out little addition of the compound of the general formula (I) of this invention at the parent liquid crystal in which SC phase is shown, induction of sufficient spontaneous polarization is carried out, and a high-speed response is attained.
[0058] For example, the spontaneous polarization in 25 degrees C of SC* liquid crystal constituent which consists of only 10 % of the weight of compounds of No. (I-1) of the 1st table and 90 % of the weight of parent liquid crystal of a phenyl pyrimidine system is +2.58 nC/cm2, and the high-speed response for 200 microseconds was checked in the cel for a display produced using it.
[0059] Furthermore, the spontaneous polarization in 25 degrees C of SC* liquid crystal constituent which consists of 10 % of the weight of compounds and the 90 % of the weight of the same parent liquid crystal of No. (I-3) whose Z is a nitro group became still larger with +7.17 nC/cm2. Moreover, although the spontaneous polarization in 25 degrees C of SC* liquid crystal constituent which consists of 15 % of the weight of compounds and the 85 % of the weight of the same parent liquid crystal of No. (I-4) which is n= 2 had the absolute value as small as two or less 0.1 nC/cm, the response had 670 microseconds and comparatively [small] high-speed spontaneous polarization. This shows that the viscosity of the compound of No. (I-4) is quite small.
[0060] There is much what has the inclination which the compound of the general formula (I) of this invention shows a liquid crystal phase in a large temperature requirement, and shows SC* phase to a high temperature region from the 1st table. Therefore, it is possible by adding to parent liquid crystal to make high upper limit temperature (Tc) of SC* phase of a constituent. Although the compound in which SC* phase is not shown also exists in the compound of the general formula (I) of this invention, even if it adds such a compound to parent liquid crystal, Tc is hardly reduced.
[0061] Moreover, it can replace with the compound of a general formula (I), or can use together with the compound of a general formula (I), and the compound expressed with a general formula (II) can also be used as a chiral dopant. However, since the compound of a general formula (II) has the strong inclination which narrows the liquid crystal phase temperature requirement of a constituent by addition, the addition is restricted a little.
[0062] For example, in SC* liquid crystal constituent which consists of compound only 2******% of No. in the 2nd table (II-1), and the 98 % of the weight of the same parent liquid crystal, the high-speed response not more than 1m second was checked.
[0063] Since many of compounds of a general formula (I) show N* phase in a large temperature requirement, it has the inclination to expand N phase temperature requirement of parent liquid crystal by addition.
[0064] Generally, the optically active compound with which little addition also carries out induction of the large spontaneous polarization has many strong things of an inclination which narrow the temperature requirement of N* phase, or are easy to vanish, and expand the temperature requirement of SA phase. When such a compound is used as a chiral dopant, the phase sequence of obtained SC* liquid crystal constituent becomes (I-SA-SC*) from a pyrosphere in many cases. Moreover, although the compound which has an alkyl group may be used for a cyclohexane ring or a both-sides chain as a constituent of parent liquid crystal in order to reduce the viscosity of parent liquid crystal, this compound expands SA phase too and has the inclination to be easy to vanish N* phase.
[0065] However, with the current orientation technique, SC* liquid crystal constituent is made the most desirable [to show the phase sequence of (I-N*-SA-SC*) from a pyrosphere]. If the compound of the general formula (I) of this invention is used as a chiral dopant, it is very easy to acquire the above-mentioned desirable phase sequence.
[0066] In order to acquire the outstanding stacking tendency, it is important that the pitch of a spiral [in / in addition to the phase sequence of the above-mentioned (I-N*-SA-SC*) / N* and SC* phase, especially N* phase] is large. In order to enlarge a spiral pitch, the sense of the spiral which carries out induction should just add a reverse optically active compound.
[0067] As an optical-activity oxirane of a general formula (V), if an absolute configuration uses

the compound of (R), the absolute configuration of * of the general formula (IIb) obtained and the compound of (Ib) will be set to (S).

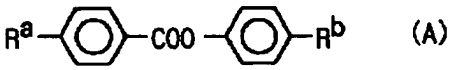
[0068] The sense of the spiral in which a nematic (chiral nematic) phase carries out induction when the polarity of the spontaneous polarization which adds and carries out induction of a general formula (IIa) or the compound of (Ia) to parent liquid crystal is + is the left, and the spiral sense is the right when the polarity of spontaneous polarization is −. Therefore, the polarity of the spontaneous polarization which carries out induction to the compound of a general formula (I) is equal, and it is desirable that the spiral sense specifically uses [the polarity of spontaneous polarization / the polarity of the left or spontaneous polarization] together a compound with the spiral reverse sense and a compound [as / whose spiral sense is the right in +] as a chiral dopant by −.

[0069] Although 5 − 50% of the weight of the whole constituent of the content of the compound of the general formula in SC* liquid crystal constituent of this invention (I) is desirable, when using other optically active compounds together, the amount of the compound used of the general formula (I) of this invention is good further at least. Moreover, as for the compound of a general formula (II), it is desirable that it is 5 or less % of the weight of the whole constituent.

[0070] As an SC compound used for the parent liquid crystal which adds the compound of the general formula (I) of this invention as a dopant, it is the following general formula (A), for example.

[0071]

[Formula 16]

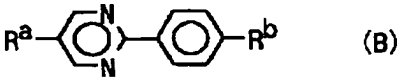


(A)

[0072] (-- among the formula, Ra and Rb express the alkyl group of the shape of a straight chain, and the letter of branching, an alkoxyl group, an alkoxy carbonyl group, an alkanoloxy radical, or alkoxy carbonyloxy group, and even if mutually the same, they may differ.) -- the phenyl benzoate system compound and general formula (B) which are expressed

[0073]

[Formula 17]

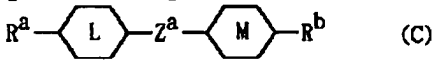


(B)

[0074] (type Naka, and Ra and Rb express the same semantics also in a general formula (A). The pyrimidine system compound which is) and is expressed can be raised. Moreover, a general formula (A) and (B) are included and it is a general formula (C).

[0075]

[Formula 18]

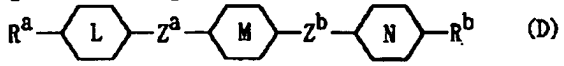


(C)

[0076] (The same semantics is expressed. Also in a general formula (A), among a formula Ra and Rb) Ring L and Ring M, respectively 1, 4-phenylene group, 1, 4-cyclo hexylene radical, A pyridine -2, 5-diyl radical, a pyrimidine -2, 5-diyl radical, pyrazine -2, 5-diyl radical, Pyridazine -3, 6-diyl radical, 1, the 3-dioxane -2, 5-diyl radicals, or these halogenation objects are expressed. even if mutually the same -- differing -- **** -- Za -COO- and - OCO-, -CH2O-, -OCH2-, -CH2CH2-, -C**C-, or single bond is expressed. The compound expressed can also be used for the same purpose. Moreover, in the purpose which expands the temperature requirement of SC phase to a pyrosphere, it is a general formula (D).

[0077]

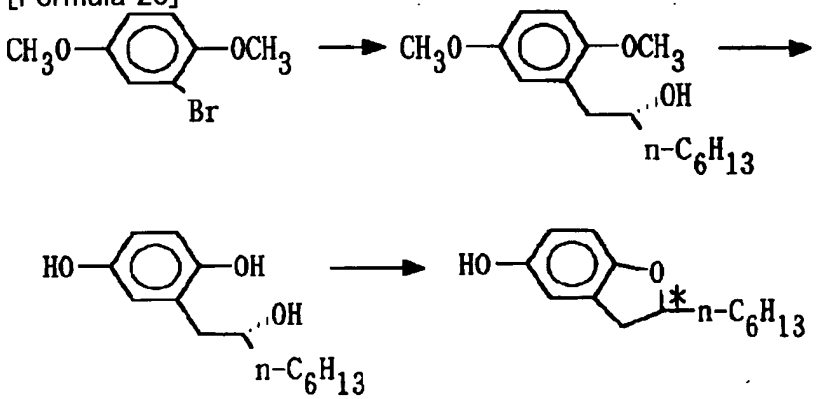
[Formula 19]



(D)

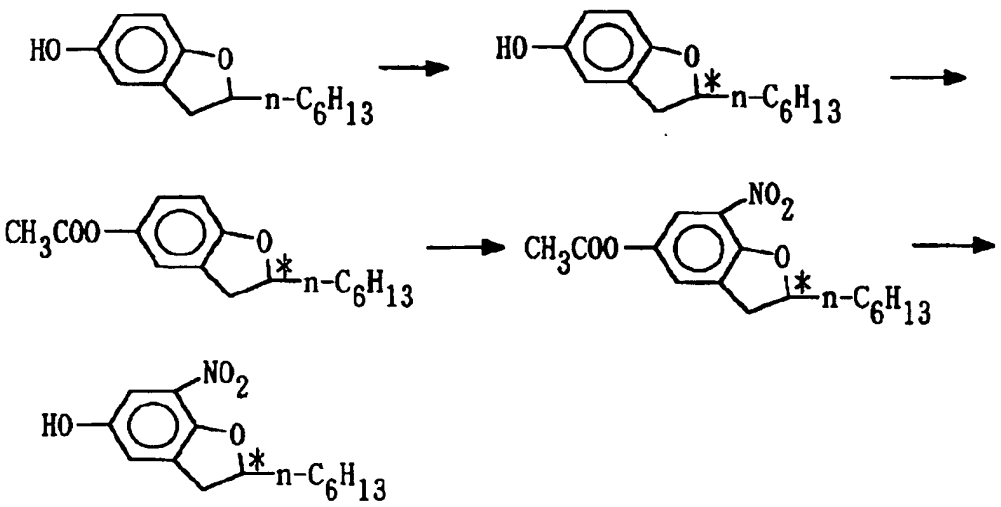
[0078] (The same semantics is expressed. Also in a general formula (A), among a formula Ra and Rb) Ring L, Ring M, and Ring N express the same semantics as the ring L in said general formula (C), and Ring M, even if they are mutually the same, they may differ from each other, Za and Zb express the same semantics as Za in said general formula (C), respectively, and even if mutually the same, they may differ. The compound of three rings expressed can be used.
[0079] Although it is effective to mix these compounds and to use as an SC liquid crystal constituent, what is necessary is just to show SC phase as a constituent, and SC phase does not necessarily need to be shown about each compound.
[0080] SC* liquid crystal constituent which added the compound of the general formula (I) of this invention to the above-mentioned SC parent liquid crystal, and was obtained can be used as a cel for a display by enclosing as an about 1-20-micrometer thin film between the transparence glass electrodes of two sheets. In order to acquire good contrast, it is necessary to consider as the mono-domain which carried out orientation to homogeneity but, and since the constituent which was excellent in the stacking tendency by using the compound of the general formula (I) of this invention as mentioned above is obtained, it is also easy to obtain such a cel.
[0081]
[Example] Although an example is raised to below and this invention is explained concretely, of course, the main point of this invention and applicability are not restricted by these examples.
[0082] In addition, the structure of a compound was checked by NMR, IR, MS, and elemental analysis. Measurement of phase transition temperature was performed by using together a polarization microscope and a differential scanning calorimeter (DSC) equipped with the temperature control stage. IR -- it can set (KBr) -- (neat) by tablet shaping expresses measurement by liquid membrane. CDCl3 in NMR -- a solvent -- expressing -- s -- 1-fold line and d -- a double line and t -- 3-fold line and quintet -- 5-fold line -- m -- the multiplet line -- moreover -- for example, dt expresses 3-fold line of a duplex and b expresses a broad line. J expresses a coupling constant. M+ in MS expresses a parent peak and the numeric value in ( ) expresses the relative intensity of the peak. All "%" in a constituent expresses "% of the weight."

[0083]
(Example 1) Composition of the compound of a general formula (II) (1)
(+) Composition of the -2-hexyl -2 and 3-dihydrobenzofuran-5-oar [0084]
[Formula 20]



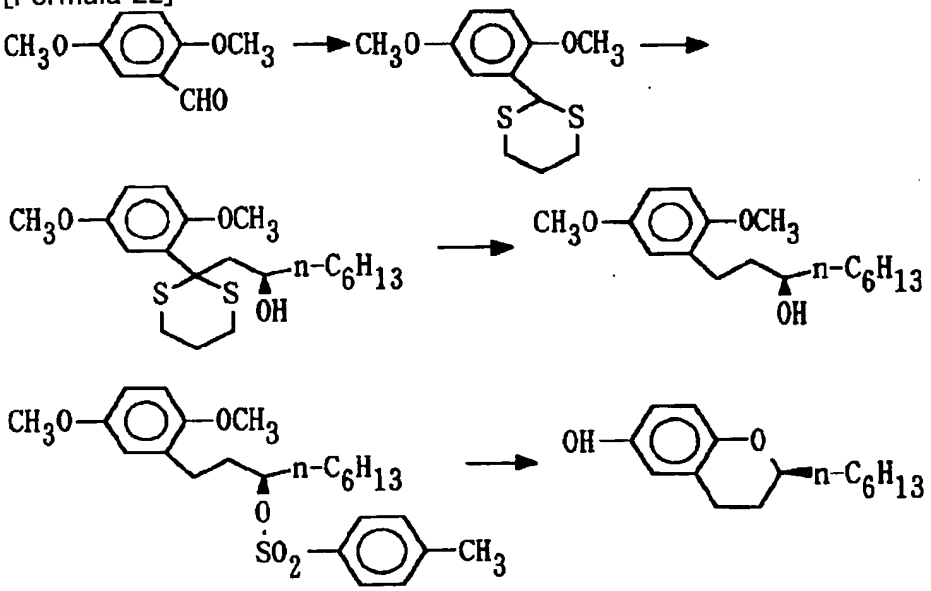
[0085] (1-a) In the synthetic 1-BUROMO [of a (R)-1-(2 5-dimethoxy phenyl)-2-octanol] -2, and 5-dimethoxybenzene 8.7g (40 millimol) ether 50ml solution, at -78 degrees C, 25ml of 1.6M butyl lithium-hexane solutions was added, and it stirred for 30 minutes. After adding copper iodide (I)3.81g (20 millimol) to this and carrying out a temperature up to 0 degree C over 2 hours, the (R)-1 and 2-epoxy octane 2.56g (20 millimol) ether 10ml solution was dropped, and it stirred for further 2 hours. Reaction mixture was processed by the saturated ammonium chloride solution, and after carrying out cerite filtration, the ether extracted the resultant. The extract was condensed, the obtained residue was refined using the column chromatography (Kieselgel60, toluene/ether = 20/1), and (R)-1-(2, 5-dimethoxy phenyl)-2-octanol 3.1g (58% of yield, 89%ee)

was obtained.
[0086] Colorless oil Rf value: 0.2 (a hexane/ethyl acetate = 5/1)
[alpha] D20 -10.0 degrees (C= 1.3, CHCl3)
IR (KBr) 3200-3700, 2940, 1500, 1470, 1220, 1050 and 805, 720cm-11H NMR (CDCl3) delta 0.88 (t, J= 7.0Hz, 3H), 1.23- 1.55 (m, 13H) and 2.11 (d, J= 3.7Hz, 1H) -- 2.65 (dd, J=13.6and8.3Hz, 1H), 2.85 (dd, J=13.6and3.7Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.78-3.87 (m, 1H), 6.72-6.81 (m, 3H)
MS m/z 266(M+,16),152(100),137(46)
elemental-analysis: -- as C16H26O3 -- calculated-value: -- C and 72.14%;H, 9.84% actual measurement:C, and 71.86%;H and 9.87% [0087] (1-b) After adding dimethyl sulfide 3.3ml (45 millimol) and 3g (23 millimol) of aluminum chlorides to the (R)-1-(2, 5-dimethoxy phenyl)-2-octanol 1.2g (4.5 millimol) dichloromethane 20ml solution obtained by the synthetic above (1-a) of (R)-(2-hydroxy octyl) hydroquinone at 0 degree C, it stirred at the room temperature for 6 hours. It flowed into 300ml of 1M hydrochloric acids, after carrying out vacuum concentration of the reaction mixture and adding dichloromethane 100ml. After separating an organic layer, the resultant was extracted 3 times by dichloromethane 50ml, and it dried with anhydrous sodium sulfate. After carrying out vacuum concentration, the obtained residue was refined using the column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 5/1), and (R)-(2-hydroxy octyl) hydroquinone 1.1g (95% of yield) was obtained.
[0088] It is the melting point in the end of non-color powder. 80 degrees C [alpha] D20 +4.1 degrees (C= 0.58, CHCl3)
IR (KBr) 3000-3700, 2940, 1505, 1470, 1210, 1040 and 1010, 810cm-11H NMR (CDCl3) delta 0.89 (t, J= 7Hz, 3H), 1.2- 1.6 (m, 10H) and 2.23 (d, J= 2.8Hz, 1H) -- 2.73 (dd, J=14.5and7.5Hz, 1H) 2.80 (dd, J=14.5and2.8Hz, 1H), 3.95-4.03 (m, 1H), 4.30 (s, 1H), 6.55 (d, J= 3.0Hz, 1H), 6.62 (dd, J=8.6and3.0Hz, 1H), 6.79 (d, J= 8.6Hz, 1H), 7.66 (s, 1H)
MS m/z 238(M+,18),124(100),55(34)
High-resolution MS(M+): It is referred to as C14H22O3, and is calculated-value:238.1568 actual-measurement:238.1573[0089]. (1-c) Composition of the (+)-2-hexyl -2 and 3-dihydrobenzofuran-5-oar (the 1)
140mg of p-toluenesulfonic acid was added to the (R)-(2-hydroxy octyl) hydroquinone 575mg (2.4 millimol) benzene 15ml solution obtained above (1-b), and heating reflux was carried out for 2 hours. 50ml of 1M hydrochloric acids was filled with reaction mixture, 30ml of ethyl acetate extracted the resultant 3 times, and vacuum concentration was carried out after drying with anhydrous sodium sulfate. Residue was refined using the column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 10/1), and (+)-2-hexyl -2 and 3-dihydrobenzofuran-5-all 380mg (71% of yield, 67%ee) was obtained. This was made to ****** from (hexane / ethanol =500/1,200/1), and was obtained 135mg (25% of yield, 90%ee) of purification objects.
[0090] Colorless needle shape crystal melting point 57 degrees C [alpha] D20 +33.7 degrees (C= 0.54, CHCl3)
IR (KBr) 3000-3600, 2940, 2870, 1480, 1225, 1210 and 850, 820cm-11H NMR (CDCl3) delta 0.89 (t, J= 7Hz, 3H), 1.25-1.54 (m, 8H), 1.60-1.69 (m, 1H), 1.77- 1.86 (m, 1H) and 2.81 (dd, J=15.6and8.0Hz, 1H) -- 3.20 (dd, J=15.6and8.8Hz, 1H) 4.41 (s, 1H), 4.73 (quintet, J= 8.2Hz, 1H), 6.54 (dd, J=8.4and2.6Hz, 1H), 6.59 (d, J= 8.4Hz, 1H), 6.67 (d, J= 2.6Hz, 1H)
MS m/z 220(M+,67),123(100)
elemental-analysis: -- as C14H20O2 -- calculated-value: -- C and 76.33%;H, 9.15% actual measurement:C, and 76.10%;H and 9.11% [0091]
(Example 2) Composition of the compound of a general formula (II) (2)
(-) -2-hexyl-7-nitro -Composition of 2 and 3-dihydrobenzofuran-5-oar [0092]
[Formula 21]



[0093] (2-a) Composition of the (+)-2-hexyl -2 and 3-dihydrobenzofuran-5-oar (the 2)
The (+)-2-hexyl -2 and 3-dihydrobenzofuran-5-oar were isolated preparatively for the 2-hexyl -2 and the 3-dihydrobenzofuran-5-oar (racemic modification) which were compounded like the example 1 with the high speed liquid chromatography using the optical-isomer separation column (a die cel company, CHIRALCEL OD, 1x25cm, a hexane/2-propanol = 9/1).
[0094] (2-b) 0.9ml (9 millimol) of acetic anhydrides and pyridine 0.7ml (9 millimol) were added to the (+)-5-acetoxy-2-hexyl -2, the (+)-2-hexyl -2 obtained by the synthetic above (2-a) of 3-dihydrobenzofuran, and 5ml of 3-dihydrobenzofuran-5-all 405mg (1.8 millimol) dichloromethane solutions at the room temperature, and it stirred overnight. 50ml of 1M hydrochloric acids was filled with reaction mixture, the resultant was extracted 3 times by ether 30ml, and after the saturation sodium-hydrogencarbonate water solution washed, vacuum concentration was dried and carried out with anhydrous sodium sulfate. the obtained residue -- a column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 20/1) -- using -- refining -- (+)-5-acetoxy-2-hexyl -2 and 3-dihydrobenzofuran 456mg -- it obtained. (95% of yield)
[0095] Colorless oil Rf value: 0.4 (a hexane/ethyl acetate = 5/1)
[alpha] D20 +44.4 degrees (c= 1.27, CHCl3)
IR (KBr) 2980, 2900, 1770, 1500, 1220cm-11H NMR (CDCl3) delta 0.89 (t, J= 7Hz, 3H), 1.23-1.55 (m, 8H), 1.60-1.70 (m, 1H), 2.26 (s, 3H) 1.78-1.88 (m, 1H), 2.85 (dd, J=15.6and8.0Hz, 1H), 3.25 (dd, J=15.6and8.9Hz, 1H), 4.78 (quintet, J= 8.0Hz, 1H), 6.69 (d, J= 8.5Hz, 1H), 6.76 (dd, J=8.5and2.4Hz, 1H), 6.86 (d, J=2.4Hz.1H)
MS m/z 262(M+,13),220(100),123(73)
elemental-analysis: -- as C16H22O3 -- calculated-value: -- C and 73.25%;H, 8.45% actual measurement:C, and 72.99%;H and 8.37% [0096] (2-c) (-) -5 - in 5ml solution of acetoxy-2-hexyl-7-nitro-(+)-5-acetoxy-2-hexyl [which was obtained by the synthetic above (2-b) of 2 and 3-dihydrobenzofuran] -2, and 3-dihydrobenzofuran 420mg (1.6 millimol) acetic anhydrides 2ml solution of acetic anhydrides of 0.2ml of fuming nitric acids and one drop of concentrated sulfuric acid was dropped until the (+)-5-acetoxy-2-hexyl -2 and 3-dihydrobenzofuran disappeared at -50 degrees C. 50ml of saturation brine was added and the resultant was extracted 3 times by ether 10ml. After 10ml of saturation brine washed, vacuum concentration was dried and carried out with anhydrous sodium sulfate. The obtained residue is refined using a column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 8 / 1 - 4/1), and it is (-)-5-acetoxy-2-hexyl-7-nitro. -2 and 3-dihydrobenzofuran 380mg (77% of yield) was obtained.
[0097] Yellow oil Rf value: 0.25 (a hexane/ethyl acetate = 5/1)
[alpha] D20 -13.6 degrees (c= 1.1, CHCl3)
IR (KBr) 2950, 1770 (CO), 1538, 1470 and 1370, 1200cm-11H NMR (CDCl3) delta 0.89 (t, J= 7Hz, 3H), 1.25-1.57 (m, 8H), 1.69-1.79 (m, 1H), 2.30 (s, 3H) 1.89-1.99 (m, 1H), 2.95 (ddt, J= 16.2, 7.5, and1.0Hz, 1H), 3.38 (ddt, J= 16.2, 9.0, and0.9Hz, 1H), 5.07 (ddt, J= 9.0, 7.5, and6.9Hz, 1H), 7.17 (dt, J=2.4and1.2Hz, 1H), 7.64 (dt, J=2.4and0.8Hz, 1H)

MS m/z 307(M+,5),265(61),43(100)
elemental-analysis: -- as C16H21NO5 -- calculated-value: -- C and 62.53%;H, 6.89%;N, 4.56% actual measurement:C, and 62.49%;H, 7.04%;N, and 4.41% [0098] (2-d) (-)-2-hexyl-7-nitro -(-)-5-acetoxy-2-hexyl-7-nitro obtained by the synthetic above (2-c) of 2 and 3-dihydrobenzofuran-5-oar -In 10ml of 2 and 3-dihydrobenzofuran 343mg (1.1 millimol) acetone solutions, at 0 degree C, 3ml of 2M sodium-hydroxide water solutions was dropped, and it stirred for 0.5 hours. 50ml of 1M hydrochloric acids was filled with reaction mixture, 20ml of ethyl acetate extracted the resultant 3 times, and vacuum concentration was carried out after drying with anhydrous sodium sulfate. The obtained residue is refined using a column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 3/1), and it is (-)-2-hexyl-7-nitro. -2 and 3-dihydrobenzofuran-5-all 215mg (74% of yield, 100%ee) was obtained.
[0099] Yellow needle shape crystal melting point 56 degrees C [alpha] D20 -44.1 degrees (c= 0.63, CHCl3)
IR (KBr) 3100-3600, 2940, 1515, 1463, 1330, 1260 and 850, 775cm-11H NMR (CDCl3) delta 0.89 (t, J= 7Hz, 3H), 1.25-1.56 (m, 8H), 1.67-1.77 (m, 1H), 1.86- 1.97 (m, 1H) and 2.91 (ddt, J= 16.1, 7.4, and1.0Hz, 1H) -- 3.33 (ddt, J= 16.1, 8.9, and0.9Hz, 1H), 4.89 (s, 1H), 5.01 (ddt, J= 8.9, 7.4, and6.7Hz, 1H), 6.99 (dt, J=2.6and1.2Hz, 1H), 7.34 (dt, J=2.6and0.8Hz, 1H)
MS m/z 265(M+,41),55(100),41(76)
elemental-analysis: -- as C14H19NO4 -- calculated-value: -- C and 63.38%;H, 7.22%;N, 5.28% actual measurement:C, and 63.33%;H, 7.17%;N, and 5.22% [0100]
(Example 3) Composition of the compound of a general formula (II) (2)
(S) Composition of -2-hexyl chroman-6-oar [0101]
[Formula 22]



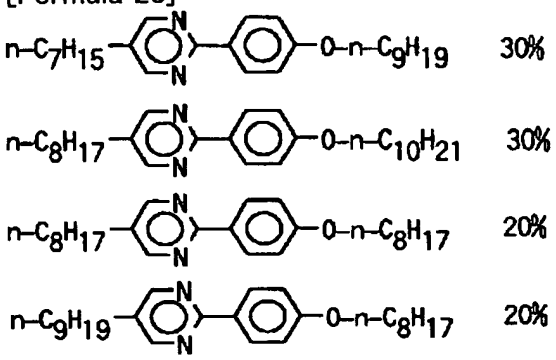
[0102] (3-a) Composition [of 2-(2, 5-dimethoxy phenyl)-1 and 3-dithiane] 2 and 5-dimethoxy benzaldehyde 5g, propane dithiol 3.3ml, and 45ml of polyphosphoric acid trimethylsilyl (PPSE)-dichloromethane solutions were stirred at the room temperature for 15 hours. 300ml of saturation sodium-hydrogencarbonate water solutions was filled with reaction mixture, and the resultant was extracted by ether 400ml. After condensing an extract, it was made to recrystallize [mixed solvent / a hexane / ether / / dichloromethane (4/2/1)], and 2-(2, 5-dimethoxy phenyl)-1 and 3-dithiane 6.0g (78% of yield) was obtained.
[0103] Colorless needle shape crystal melting point 130-degree-CIR (KBr) 2960, 2930, 2850, 1608, 1500, 1450, 1420, 1318, 1272, 1233, 1200, 1040, 808, 743, 684cm-11H NMR (CDCl3) delta 1.80-2.40 (m, 2H), 2.77-3.30 (m, 4H), 3.80 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 5.72 (s, 1H), 6.84 (s, 2H), 7.22 (s, 1H)
MS m/z 256(M+,100),182(74),149(93),121(48)

elemental-analysis: -- as C12H16O2S2 -- calculated-value: -- C and 56.22%;H, 6.29%;S, 25.01% actual measurement:C, and 56.06%;H, 6.20%;S, and 24.98% [0104] (3-b) In the (R)-2-(2, 5-dimethoxy phenyl)-2-(2-hydroxy octyl)-1, 2-(2, 5-dimethoxy phenyl)-1 which were obtained by the synthetic above (3-a) of 3-dithiane, and 3-dithiane 1.54g (6 millimol) THF12ml solution, at -78 degrees C, 4.5ml of 1.5M butyl lithium-hexane solutions was added, and it stirred for 10 minutes. (R)-1 and 2-epoxy octane 1.1ml (7.2 millimol) was added to this, and the temperature up was carried out to 0 degree C over 6 hours. After it processed reaction mixture with 1M hydrochloric acid and ethyl acetate extracted the product, the extract was condensed, residue was refined using the column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 5/1), and (R)-2-(2, 5-dimethoxy phenyl)-2-(2-hydroxy octyl)-1 and 3-dithiane 1.7g (71% of yield, 91%ee) was obtained.
[0105] Colorless oil Rf value: 0.2 (a hexane/ethyl acetate = 5/1)
[alpha] D20 +29.0 degrees (C= 1.0, CHCl3)
IR (neat) 3500, 2940, 1490, 1280, 1225, 1050, 810cm-1H NMR (CDCl3) delta 0.85 (t, J= 7.0Hz, 3H), 1.18-1.48 (m, 10H), 1.90-2.06 (m, 2H), 2.48 (d, J= 2.2Hz, 1H) 2.57 (dd, J=14.9and8.4Hz, 1H), 2.64 (dd, J=14.9and2.2Hz, 1H) 2.79 (ddd, J= 14.3, 8.3, and4.3Hz, 1H), 2.84-2.93 (m, 3H), 3.63-3.70 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 6.81 (dd, J=8.8and3.0Hz, 1H), 6.88 (d, J = 8 or 8Hz, 1H), 7.55 (d, J= 3.0Hz, 1H)
MS m/z 384(M+,24),255(28),163(61),113(100),55(37),43(53
elemental-analysis: -- as C20H32O3S2 -- calculated-value: -- C and 62.46%;H, 8.39%;S, 16.67% actual measurement:C, and 62.52%;H, 8.26%;S, and 16.56% [0106] (3-c) 60ml of Raney nickel catalyst (W-4) ethanol suspension and 2-propanol 2ml were added to the (R)-2-(2, 5-dimethoxy phenyl)-2-(2-hydroxy octyl)-1 obtained by the synthetic above (3-b) of (R)-1-(2, 5-dimethoxy phenyl)-3-nonanol, and 3-dithiane 2.0g (5.2 millimol) acetone 20ml solution, and heating reflux was carried out for 30 minutes. After carrying out cerite filtration of the reaction mixture, filtrate was condensed, the obtained residue was refined using the column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 5/1), and (R)-1-(2, 5-dimethoxy phenyl)-3-nonanol 1.1g (74% of yield, 84%ee) was obtained.
[0107] Colorless oil Rf value: 0.25 (a hexane/ethyl acetate = 5/1)
[alpha] D20 -19.6 degrees (C= 1.1, CHCl3)
IR (neat) 3500, 2950, 1500, 1225, 1050cm-1H NMR (CDCl3) delta 0.87 (t, J= 7Hz, 3H), 1.22-1.35 (m, 7H), 1.38-1.50 (m, 3H), 1.64- 1.77 (m, 2H) and 2.05 (d, J= 4.0Hz, 1H) -- 2.67 (ddd, J= 13.6, 7.9, and5.6Hz, 1), 2.76 (dt, J=13.6and8.1Hz, 1H), 3.46-3.56 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 6.70 (dd, J=8.8and3.0Hz, 1H), 6.74 (d, J= 3.0Hz, 1H), 6.78 (d, J= 8.8Hz, 1H)
MS m/z 280(M+,71),152(100),121(48)
High-resolution MS(M+): It is referred to as C17H28O3, and is calculated-value:280.2037 actual-measurement:280.2050[0108]. (3-d) Chlorination p-tosyl 1.1g (5.6 millimol) and a small amount of 4-(N and N-dimethylamino) pyridine (DMAP) were added to the (R)-1-(2, 5-dimethoxy phenyl)-3-nonanol 1.04g (3.7 millimol) pyridine solution obtained by the synthetic above (3-c) of a (R)-1-(2, 5-dimethoxy phenyl)-3-(p-toluenesulfonyloxy) nonane, and it stirred at the room temperature overnight. After carrying out cerite filtration of the reaction mixture, 1M hydrochloric acid was filled with filtrate, the ether extract of the resultant was carried out, and saturation brine washed the extract. After drying with anhydrous sodium sulfate, vacuum concentration was carried out, the obtained residue was refined using the column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 5/1), and (R)-1-(2, 5-dimethoxy phenyl)-3-(p-toluenesulfonyloxy) nonane 1.2g (76% of yield) was obtained.
[0109] Colorless oil Rf value: 0.4 (a hexane/ethyl acetate = 5/1)
[alpha] D20 +11.4 degrees (C= 1.3, CHCl3)
IR (neat) 2950, 1500, 1360, 1227, 1180, 1050, 900cm-1H NMR (CDCl3) delta 0.86 (t, J= 7.2Hz, 3H), 1.13- 1.29 (m, 8H) and 1.62 (quartet, J= 6.1Hz, 2H) -- 1.79-1.90 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.44-2.61 (m, 2H), 3.74 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 4.60 (quintet, J= 5.9Hz, 1H), 6.61 (d, J= 2.9Hz, 1H), 6.69 (dd, J=8.8and2.9Hz, 1H), 6.74 (d, J= 8.8Hz, 1H), 7.31 (d, J= 8.0Hz, 2H), 2.78 (d, J= 8.0Hz, 2H)
MS m/z 434(M+,19),262(57),151(100),121(39),91(31),57(45),41(45)
elemental-analysis: -- as C24H34O5S -- calculated-value: -- C and 66.33%;H, 7.89%;S, 7.38%

actual measurement:C, and 66.15%;H, 7.74%;S, and 7.37% [0110] (3-e) In (R)-1-(2, 5-dimethoxy phenyl)-3-(p-toluenesulfonyloxy) nonane 1.03g (2.4 millimol) 15ml solution of methylene chlorides obtained by the synthetic above (3-d) of (S)-2-hexyl chroman-6-oar - Vacuum concentration was carried out after stirring for 3 hours, having added dimethyl sulfide 1.4ml (19 millimol) and 1.3g (10 millimol) of aluminum chlorides, and carrying out a temperature up to 0 degree C at 20 degrees C. Ether 20ml and 50ml of 1M hydrochloric acids were added, and after carrying out cerite filtration, the resultant was extracted 3 times by ether 20ml, and it dried with anhydrous sodium sulfate. After filtering, vacuum concentration was carried out, the obtained residue was refined using the column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 5/1), and (S)-2-hexyl chroman-6-all 0.39g (70% of yield, 78%ee) was obtained. furthermore (a hexane/ether = 100/1) -- from -- it was made to recrystallize and refined. (0.14g, 26% of yield, 94%ee)
[0111] Colorless needle shape crystal melting point 51 degrees C [alpha] D20 -83.2 degrees (C= 0.57, CHCl3)
IR (KBr) 3400, 2950, 1500, 1380, 1200, 810cm-11H NMR (CDCl3) delta 0.89 (t, J= 6.8Hz, 3H), 1.25- 1.77 (m, 11H) and 1.96 (dddd, J= 13.5, 6.2, 3.2and2.2Hz, 1H) -- 2.68 (ddd, J= 16.6, 5.6and3.3Hz, 1H), 2.80 (ddd, J= 16.6, 11.2and6.2Hz, 1H), 3.87-3.93 (m, 1H), 4.31 (s, 1H), 6.52 (d, J= 3.0Hz, 1H), 6.57 (dd, J=8.6and3.0Hz, 1H), 6.67 (d, J= 8.6Hz, 1H)
MS m/z 234(M+,49),123(100),41(18)
elemental-analysis: -- as C15H22O2 -- calculated-value: -- C and 76.88%;H, 9.46% actual measurement:C, and 76.59%;H and 9.50% [0112]
(Example 4) Composition of the compound of a general formula (I) (1)
(+) Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) 62mg (0.3 millimol) was added to the dichloromethane 2ml solution of -2-hexyl-5-(4-octyloxy phenyl) carbonyloxy -2 and 63mg (0.25 millimol) of synthetic 4-octyloxy benzoic acids of 3-dihydrobenzofuran (compound of No. (I-1)), and it stirred for 10 minutes at the room temperature. (+)-2-hexyl [which was obtained in the example 1] -2 and 3-dihydrobenzofuran-5-all 55mg (0.25 millimol) and DMAP15mg were added, and it stirred at the room temperature further overnight. After having added ether 30ml, having carried out cerite filtration, after carrying out vacuum concentration of the reaction mixture, and carrying out vacuum concentration of the filtrate, the obtained residue was refined using the column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 80/1), and (+)-2-hexyl-5-(4-octyloxy phenyl) carbonyloxy -2 and 3-dihydrobenzofuran 78mg (69% of yield, 90%ee) was obtained. Furthermore, it was made to recrystallize [hexane] and 45mg (40% of yield, 91%ee) of purification objects was obtained.
[0113] It is phase transition temperature in the end of non-color powder. 53 degrees C (Cr->N*), 59 degrees C (N-I)
[alpha] D20 +30.5 degrees (c= 0.57, CHCl3)
IR (KBr) 2940, 2860, 1730, 1610, 1490, 1260, 1170, 1130cm-11H NMR (CDCl3) delta 0.89 (t, J= 6.2Hz, 3H), 0.90 (t, J= 5.8Hz, 3H), 1.25-1.54 (m, 18H), 1.63-1.72 (m, 1H), 1.80-1.89 (m, 1H), 1.82 (quintet, J= 6.6Hz, 2H) 2.88 (dd, J=15.6and8.0Hz, 1H), 3.28 (dd, J=15.6and8.9Hz, 1H) 4.03 (t, J= 6.6Hz, 2H), 4.81 (quintet, J= 8.0Hz, 1H) 6.74 (d, J= 8.5Hz, 1H), 6.88 (dd, J=8.5and2.5Hz, 1H), 6.95 (d, J= 9Hz, 2H), 6.98 (dd, J=2.4and1.5Hz, 1H), 8.11 (d, J= 9.0Hz, 2H)
MS m/z 452(M+,4),233(100),121(56)
elemental-analysis: -- as C29H40O4 -- calculated-value: -- C and 76.95%;H, 8.91% actual measurement:C, and 76.74%;H and 8.96% [0114] (Example 5) Composition of the compound of a general formula (I) (2)
(+) It is made to be the same as that of -2-hexyl-5-[4-(4-octyloxy phenyl) phenyl] carbonyloxy -2 and the synthetic example 4 of 3-dihydrobenzofuran (compound of No. (I-2)). (+) from -2-hexyl -2 and 3-dihydrobenzofuran-5-all 50mg and 75mg of 4-(4-octyloxy phenyl) benzoic acids (+) -2-hexyl-5-[4-(4-octyloxy phenyl) phenyl] carbonyloxy -2 and 3-dihydrobenzofuran 54mg (44% of yield, 88%ee) was obtained. furthermore (a hexane/ethanol = 10/1) -- from -- it was made to recrystallize and 27mg (22% of yield, 90%ee) of purification objects was obtained.
[0115] It is phase transition temperature in the end of non-color powder. 115 degrees C (Cr->SC*), 140 degrees C (SC*-SA), 183 degrees C (SA-N*), 185 degrees C (N*-I)
[alpha] D20 +30.7 degrees (c= 0.3, CHCl3)

IR (KBr) 2940, 2860, 1730, 1605, 1490, 1280, 1190, 825cm-1H NMR (CDCl3) delta 0.89 (t, J= 7Hz, 3H), 0.90 (t, J= 7Hz, 3H), 1.24-1.55 (m, 18H), 1.64-1.73 (m, 1H), 1.80-1.90 (m, 1H), 1.81 (quintet, J= 6.6Hz, 2H) 2.89 (dd, J=15.7and8.0Hz, 1H), 3.29 (dd, J=15.7and8.9Hz, 1H) 4.01 (t, J= 6.6Hz, 2H), 4.82 (quintet, J= 8.0Hz, 1H) 6.76 (d, J= 8.5Hz, 1H), 6.91 (dd, J=8.5and2.5Hz, 1H), 7.00 (d, J= 8.8Hz, 2H), 7.00-7.02 (m, 1H), 7.59 (d, J= 8.8Hz, 2H), 7.68 (d, J= 8.6Hz, 2H), 8.21 (d, J= 8.6Hz, 2H)
MS m/z 528(M+,8),309(100),197(12)
High-resolution MS(M+): It is referred to as C35H44O4, and is calculated-value:528.3237 actual-measurement:528.3266[0116].
(Example 6) Composition of the compound of a general formula (I) (3)
(+) -2-hexyl-7-nitro-5-[4- (4-octyloxy phenyl) In 10ml solution of methylene chlorides of phenyl] carbonyloxy -2 and 308mg (0.94 millimol) of synthetic 4-(4-octyloxy phenyl) benzoic acids of 3-dihydrobenzofuran (compound of No. (I-3)) After adding DCC214mg (1.0 millimol) and stirring at a room temperature for 0.5 hours, (-)-2-hexyl-7-nitro obtained in the example 2 -2 and 3-dihydrobenzofuran-5-all 250mg (0.94 millimol) and DMAP60mg were added, and - evening stirring was further carried out at the room temperature. After carrying out vacuum concentration of the reaction mixture, ether 30ml was added, cerite filtration was carried out, and vacuum concentration of the filtrate was carried out. The obtained residue was refined using the column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 10 / 1 - 3/1), and (+)-2-hexyl-7-nitro-5-[4-(4-octyloxy phenyl) phenyl] carbonyloxy -2 and 3-dihydrobenzofuran 380mg (70% of yield) was obtained.
[0117] Yellow needle shape crystal phase transition temperature 111 degrees C (Cr->SC*), 112 degrees C (SC*-SA), 180 degrees C (SA-I)
[alpha] D20 +2.4 degrees (c= 0.51, CHCl3)
IR (KBr) 2900, 1730 (CO), 1600, 1522, 1250, 1180 and 820, 760cm-1H NMR (CDCl3) delta 0.90 (t, J= 6.9Hz, 3H), 0.91 (t, J= 7Hz, 3H), 1.25-1.57 (m, 18H), 1.65- 1.80 (m, 1H) and 1.82 (quintet, J= 6.7Hz, 2H) -- 1.90- 2.02 (m, 1H) and 2.99 (dd, J=16.2and7.4Hz, 1H) -- 3.42 (dd, J=16.2and8.9Hz, 1H) 4.02 (t, J= 6.6Hz, 2H), 5.11 (ddt, J= 8.7, 7.4, and6.8Hz, 1H), 7.01 (d, J= 8.8Hz, 2H), 7.33 (dt, J=2.4and1.1Hz, 1H), 7.60 (d, J= 8.8Hz, 2H), 7.70 (d, J= 8.6Hz, 2H), 7.79 (d, J= 2.4Hz, 1H), 8.20 (d, J= 8.6Hz, 2H)
MS m/z 573(M+,1),309(100)
elemental-analysis: -- as C35H43NO6 -- calculated-value: -- C and 73.27%;H, 7.55%;N, 2.44% actual measurement:C, and 73.13%;H, 7.51%;N, and 2.29% [0118] (Example 7) Composition of the compound of a general formula (I) (4)
(S) in the dichloromethane solution of 50mg (0.2 millimol) of synthetic 4-octyloxy benzoic acids of a -2-hexyl-6-(4-octyloxy phenyl) carbonyloxy chroman (compound of No. (I-4)) (S)-2-hexyl chroman-6-all 47mg (0.2 millimol) and little DMAP were added, and one evening was stirred at the room temperature (0.24 millimol). After carrying out vacuum concentration of the reaction mixture, ether 50ml was added and cerite filtration was carried out. Vacuum concentration of the filtrate was carried out, the obtained residue was refined using the column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 5/1), and (S)-2-hexyl-6-(4-octyloxy phenyl) carbonyloxy chroman 66mg (70% of yield) was obtained. furthermore (a hexane/ether = 10/1) -- from -- it was made to recrystallize and 52mg (56% of yield, 98%ee) of purification objects was obtained.
[0119] Colorless needle shape crystal phase transition temperature 72 degrees C (Cr->N*), 79 degrees C (N*-I)
[alpha] D20 -54.6 degrees (C= 0.52, CHCl3)
IR (KBr) 2940, 1730 (CO), 1602, 1495, 1280 and 1260, 1175cm-1H NMR (CDCl3) delta 0.89 (t, J= 7Hz, 3H), 0.90 (t, J= 7Hz, 3H), 1.25-1.79 (m, 21H), 1.82 (quintet, J= 6.6Hz, 2H), 1.95-2.02 (m, 1H), 2.75 (ddd, J= 16.6, 5.3, and3.2Hz, 1H), 2.86 (ddd, J= 16.6, 11.1, and6.1Hz, 1H), 3.98 (dddd, J= 9.7, 7.4, 5.4, and2.1Hz, 1H), 6.95 (d, J= 9Hz, 2H) 4.03 (t, J= 6.5Hz, 2H), 6.81 (dd, J=7.0and2.3Hz, 1H), 6.86-6.91 (m, 2H), 8.11 (d, J= 9Hz, 2H)
MS m/z 466(M+,5),233(100),121(55)
elemental-analysis: -- as C30H42O4 -- calculated-value: -- C and 77.22%;H, 9.07% actual measurement:C, and 76.99%;H and 8.95% [0120] (Example 8) Composition of the compound of a

general formula (I) (5)
(S) It is made to be the same as that of the synthetic example 7 of -2-hexyl-6-[4-(4-octyloxy phenyl) phenyl] carbonyloxy chroman (compound of No. (I-5)). (S) from -2-hexyl chroman-6-all 45mg (0.19 millimol) and 81mg of 4-(4-octyloxy phenyl) benzoic acids (S) -2-hexyl-6-[4-(4-octyloxy phenyl) phenyl] carbonyloxy chroman 74mg (71% of yield) was obtained. furthermore (a hexane/ethanol = 4/1) -- from -- it was made to recrystallize and 56mg (54% of yield, 96%ee) of purification objects was obtained.
[0121] Colorless needle shape crystal phase transition temperature 116 degrees C (Cr-SC*), 159 degrees C (SC*-SA), 178 degrees C (SA-N*), 198 degrees C (I-N*)
[alpha] D20 -52.0 degrees (C= 0.68, CHCl3)
IR (KBr) 2940, 1730 (CO), 1602, 1500, 1280, 1198 and 1080, 830cm-11H NMR (CDCl3) delta 0.90 (t, J= 7Hz, 3H), 0.91 (t, J= 6.9Hz, 3H), 1.25-1.79 (m, 21H), 1.82 (quintet, J= 6.7Hz, 2H), 1.96-2.04 (m, 1H), 2.76 (ddd, J= 16.7, 5.5, and3.3Hz, 1H), 2.87 (ddd, J= 16.7, 11.1, and6.0Hz, 1H), 3.99 (dddd, J= 9.6, 7.3, 5.4, and2.1Hz, 1H), 4.02 (t, J= 6.6Hz, 2H) 6.33 (dd, J=7.0and2.2Hz, 1H), 6.90-6.94 (m, 2H), 7.00 (d, J= 8.8Hz, 2H), 7.59 (d, J= 8.8Hz, 2H), 7.67 (d, J= 8.7Hz, 2H), 8.21 (d, J= 8.7Hz, 2H)
MS m/z 542(M+,6),309(100)
elemental-analysis: -- as C36H46O4 -- calculated-value: -- C and 79.67%;H, 8.54% actual measurement:C, and 79.52%;H and 8.42% [0122]
(Example 9) Composition of the compound of a general formula (I) (6)
(S) It is made to be the same as that of the synthetic example 7 of a -6-(transformer-4-heptylcyclohexyl) carbonyloxy-2-hexyl chroman (compound of No. (I-6)). (S) from -2-hexyl chroman-6-all 40mg (0.17 millimol) and 39mg of transformer-4-heptyl cyclohexane carboxylic acid (S) -6-(transformer-4-heptylcyclohexyl) carbonyloxy-2-hexyl chroman 55mg (73% of yield, 95%ee) was obtained.
[0123] Colorless needle shape crystal phase transition temperature 51 degrees C (Cr->N*), 45 degrees C (SA-N*), 74 degrees C (N*-I)
[alpha] D20 -56.4 degrees (C= 1.0, CHCl3)
IR (KBr) 2930, 1740 (CO), 1490, 1220cm-11H NMR (CDCl3) delta 0.88 (t, J= 7Hz, 3H), 0.89 (t, J= 7Hz, 3H), 0.93-1.02 (m, 2H), 1.16- 1.78 (m, 26H) and 1.85 (d, J= 13.9Hz, 2H) -- 1.96 (dddd, J= 13.5, 6.0, 3.2and2.4Hz, 1H), 2.10 (d, J= 13.9Hz, 2H) 2.43 (tt, J=12.5and3.3Hz, 1H), 2.71 (ddd, J= 16.7, 5.5and3.2Hz, 1H), 2.82 (ddd, J= 16.7, 11.2and6.2Hz, 1H), 3.95 (dddd, J= 9.7, 7.3, 5.3and2.1Hz, 1H), 6.71-6.78 (m, 3H)
MS m/z 443(M++1,2),234(100)
elemental-analysis: -- as C29H46O3 -- calculated-value: -- C and 78.68%;H, 10.47% actual measurement:C, and 78.42%;H and 10.51% [0124] (Example 10) SC parent liquid crystal (H-1) which consists of a presentation below preparation of SC* liquid crystal constituent was prepared.
[0125]
[Formula 23]



[0126] The phase transition temperature of this parent liquid crystal was as follows.
12.5 degrees C (Cr->SC), 55.5 degrees C (SC-SA), 64.5 degrees C (SA-N), 70 degrees C (N-I)
SC* liquid crystal product (M-1) which consists of 95% (H-1) of this SC parent liquid crystal and

5% of compounds of No. (I-1) was prepared. The phase transition temperature was as follows.
[0127] 52 degrees C (SC*-SA), 61.5 degrees C (SA-N*), 67 degrees C (N*-I)
In addition, the melting point was not clear.
[0128] Similarly, SC* liquid crystal constituent (M-2) which consists of 90% (H-1) of parent liquid crystal and 10% of compounds of No. (I-1) was prepared. The phase transition temperature was as follows.
[0129] 48.5 degrees C (SC*-SA), 58 degrees C (SA-N*), 66 degrees C (N*-I)
[0130] Similarly, SC* liquid crystal constituent (M-3) which consists of 90% (H-1) of parent liquid crystal and 10% of compounds of No. (I-2) was prepared. The phase transition temperature was as follows.
[0131] 51 degrees C (SC*-SA), 67.5 degrees C (SA-N*), 75 degrees C (N*-I)
[0132] Similarly, SC* liquid crystal constituent (M-4) which consists of 95 % of the weight (H-1) of parent liquid crystal and 5% of compounds of No. (I-3) was prepared. The phase transition temperature was as follows.
[0133] 54.5 degrees C (SC*-SA), 68 degrees C (SA-N*), 71.5 degrees C (N*-I)
[0134] Similarly, SC* liquid crystal constituent (M-5) which consists of 90% (H-1) of parent liquid crystal and 10% of compounds of No. (I-3) was prepared. The phase transition temperature was as follows.
[0135] 48.5 degrees C (SC*-SA), 71.5 degrees C (SA-N*), 74 degrees C (N*-I)
[0136] Similarly, SC* liquid crystal constituent (M-6) which consists of 85% (H-1) of parent liquid crystal and 15% of compounds of No. (I-4) was prepared. The phase transition temperature was as follows.
[0137] 48 degrees C (SC*-SA), 53.5 degrees C (SA-N*), 66 degrees C (N*-I)
[0138] Similarly, SC* liquid crystal constituent (M-7) which consists of 75% (H-1) of parent liquid crystal and 25% of compounds of No. (I-5) was prepared. The phase transition temperature was as follows.
[0139] 54 degrees C (SC*-SA), 70 degrees C (SA-N*), 79.5 degrees C (N*-I)
[0140] Similarly, SC* liquid crystal constituent (M-8) which consists of 90% (H-1) of parent liquid crystal and 10% of compounds of No. (I-6) was prepared. The phase transition temperature was as follows.
[0141] 45 degrees C (SC*-SA), 58 degrees C (SA-N*), 65.5 degrees C (N*-I)
[0142] Similarly, SC* liquid crystal constituent (M-9) which consists of 98% (H-1) of parent liquid crystal and 2% of compounds of No. (II-1) was prepared. The phase transition temperature was as follows.
[0143] 49 degrees C (SC*-SA), 56 degrees C (SA-N*), 64.5 degrees C (N*-I)
[0144] (Example 11) SC* liquid crystal constituent (M-1) obtained in the production example 10 of a liquid crystal display component was heated to the isotropic liquid (I) phase, the glass cell which consists of two transparent electrode plates (orientation processing by polyimide coating-rubbing has been performed) with a thickness of 2 micrometers was filled up with this, and the component for a display was produced. When this was annealed to the room temperature, the cel of SC* phase which carried out orientation to homogeneity was obtained. When field strength 10****-p/mum and a 50Hz square wave were impressed to this cel and that electro-optics-response was measured, the high-speed response of 360 microseconds has been checked at 25 degrees C. The tilt angle at this time was 18.8 degrees. Moreover, spontaneous polarization was +0.49 nC/cm2.
[0145] Similarly, the component for liquid crystal displays was respectively produced using SC* liquid crystal constituent (M-2) - (M-8), and the property was measured. A result is shown below.
The response for 206 microseconds, the tilt angle of 22.2 degrees, spontaneous polarization +2.58 nC/cm2 (M-3) : (M-2): 250 microseconds of responses, Spontaneous polarization +1.37 nC/cm2 (M-4) : The response for 156 microseconds, the tilt angle of 21.4 degrees, Spontaneous polarization +3.74 nC/cm2 (M-5) : The response for 100 microseconds, the tilt angle of 20.2 degrees, Spontaneous polarization +7.17 nC/cm2 (M-6) : The response for 670 microseconds, the tilt angle of 19.2 degrees, spontaneous polarization +0.1nC/cm2(M-7): -- 800 microseconds

of responses, the response [: with a tilt angle of 16.5 degrees (M-8)] for 515 microseconds, the tilt angle of 17.0 degrees, the spontaneous polarization-0.44 nC/cm2(M-9):response for 940 microseconds, and the tilt angle [0146] of 15.8 degrees Next, the cel for a display was similarly produced using the compound of No. (I-2). When the property was measured at 100 degrees C, the response was 45 microseconds, spontaneous polarization was +64 nC/cm2, and the tilt angle was 21.4 degrees.

[0147]

[Effect of the Invention] Little addition of the compound which has the optical activity cyclic ether frame expressed with the general formula (I) of this invention and a general formula (II) is only carried out as a chiral dopant, and it can carry out induction of sufficient spontaneous polarization to the parent liquid crystal in which SC phase is shown, and a high-speed response is possible for it in a large temperature requirement, and it can offer the liquid crystal constituent which was excellent in the stacking tendency.

[0148] Moreover, since it can manufacture industrially and easily and excels in colorlessness also at the chemical stability to water, light, etc., it is very practical. Furthermore, the ferroelectric liquid crystal constituent of this invention is possible also for realizing the high-speed response for about 100 microseconds, and very useful as a component of the optical switching element for a display.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平6－256337

(43)公開日　平成６年(1994)９月13日

(51)Int.Cl.[5]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｃ０７Ｄ 307/79				
311/58		9360－4C		
405/12	２１３	7602－4C		
	２３９	7602－4C		
	２４１	7602－4C		

審査請求　未請求　請求項の数６　ＯＬ　（全 19 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平5－49712

(22)出願日　平成５年(1993)３月10日

(71)出願人　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下３丁目35番58号

(71)出願人　000173762
財団法人相模中央化学研究所
東京都千代田区丸の内１丁目11番１号

(72)発明者　竹原　貞夫
千葉県佐倉市春路２－23－16

(72)発明者　中村　佳代子
千葉県鎌ヶ谷市鎌ヶ谷１－７－18－507

(72)発明者　檜山　爲次郎
神奈川県相模原市上鶴間４－29－３－101

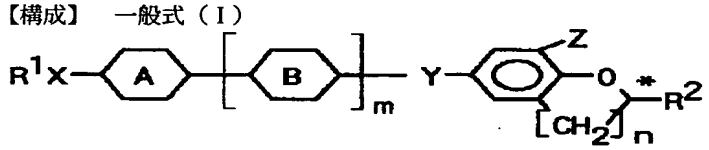
(74)代理人　弁理士　高橋　勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　光学活性な環状エーテル化合物及びそれを含有する液晶組成物

(57)【要約】　（修正有）

【構成】　一般式（Ｉ）



（Ｒ[1]：アルキル、Ｘ：単結合、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、Ｙ：－ＣＯＯ－、－ＣＨ$_2$Ｏ－、ｍ：０、１、ｎ：１、２、Ｚ：Ｈ、ハロゲン、－ＯＣＨＦ$_2$、－ＯＣＨ$_3$、－ＯＣＦ$_3$、－ＣＮ、－ＮＯ$_2$、Ｒ[2]：アルキル、環Ａ、環Ｂ：１、４－フェニレン、トランス－１、４－シクロヘキシレン等）で表わされる光学活性化合物及びこれを含有する液晶組成物。

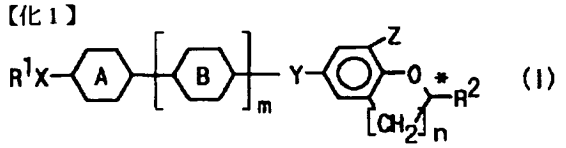
【効果】　この化合物はスメクチックＣ相を示す母体液晶に少量添加することにより、大きな自発分極を誘起して、高速応答性強誘電性液晶組成物を得ることができる。得られた組成物は、水、光等に対する化学的安定性にも優れており、約１００μ秒の高速応答が可能であるので、表示用液晶光スイッチング素子の材料として有用である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　一般式（Ｉ）

【化１】

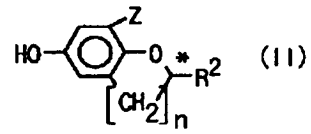


（式中、R^1はフッ素原子又は炭素原子数１～１０のアルコキシル基により置換されていてもよい炭素原子数１～１８のアルキル基を表わし、Ｘは単結合、－Ｏ－、－ＣＯＯ－又は－ＯＣＯ－を表わし、ｍは０又は１を表わし、環Ａ及び環Ｂはそれぞれ独立的に、１個又は２個のフッ素原子により置換されていてもよい１，４－フェニレン基、トランス－１，４－シクロヘキシレン基、ピリミジン－２，５－ジイル基、ピリジン－２，５－ジイル基、ピラジン－２，５－ジイル基又はトランス－１，３－ジオキサン－２，５－ジイル基を表わし、Ｙは－ＣＯＯ－又は－CH_2O－を表わすが、Ｙが－CH_2O－を表わす場合、Ｘは単結合又は－Ｏ－を表わし、ｎは１又は２を表わし、Ｚは水素原子、ハロゲン原子、－$OCHF_2$、－OCH_3、－OCF_3、－ＣＮ又は－NO_2を表わし、R^2は炭素原子数１～１０のアルキル基を表わし、＊はその炭素原子が（Ｒ）又は（Ｓ）配置の不斉炭素原子であることを表わす。）で表わされる光学活性化合物。

【請求項２】　R^1が炭素原子数３～１２のアルキル基であり、Ｘが単結合又は－Ｏ－であり、環Ａ及び環Ｂがそれぞれ独立的に、フッ素原子により置換されていてもよい１，４－フェニレン基又はトランス－１，４－シクロヘキシレン基であり、Ｙが－ＣＯＯ－であり、Ｚが水素原子、フッ素原子、－ＣＮ又は－NO_2である請求項１記載の光学活性化合物。

【請求項３】　一般式（ＩＩ）

【化２】



（式中、ｎは１又は２を表わし、Ｚは水素原子、ハロゲン原子、－$OCHF_2$、－OCH_3、－OCF_3、－ＣＮ又は－NO_2を表わし、R^2は炭素原子数１～１０のアルキル基を表わし、＊はその炭素原子が（Ｒ）又は（Ｓ）配置の不斉炭素原子であることを表わす。）で表わされる光学活性化合物。

【請求項４】　請求項１又は３記載の光学活性化合物を含有する液晶組成物。

【請求項５】　強誘電性キラルスメクチック相を示す請求項４記載の液晶組成物。

2

【請求項６】　請求項４記載の液晶組成物を構成材料とする液晶素子。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は新規な光学活性環状エーテル化合物に関し、更に詳しくは、クロマン誘導体、ジヒドロベンゾフラン誘導体及びそれらを含有する液晶材料に関し、主として、応答性、メモリー性に優れた強誘電性液晶表示用材料に関する。

【０００２】

【従来の技術】液晶表示素子は、その優れた特徴（低電圧作動、低消費電力、薄型表示が可能、明るい場所でも使用でき、目が疲れない。）によって、現在広く用いられている。しかしながら、そのうち最も一般的な表示方式であるＴＮ型においては、ＣＲＴ等の他の発光型表示方式と比較すると応答が極めて遅く、且つ印加電場を切った場合の表示の記憶（メモリー効果）が得られないため、高速応答の必要な光シャッター、プリンターヘッド、あるいは更に時分割駆動の必要なテレビなど動画面への応用には多くの制約があり、必ずしも適した表示方式とはいえなかった。

【０００３】最近になって、強誘電性液晶を用いる表示方式が報告され、これによるとＴＮ型液晶の１００～１０００倍という高速応答とメモリー効果とが得られるため、次世代液晶表示素子として期待され、現在盛んに研究開発が進められている。

【０００４】強誘電性液晶の液晶相は、チルト系のキラルスメクチック相に属するものであるが、そのうちキラルスメクチックＣ（以下、ＳＣ*と省略する）相が最も低粘性であり最も望ましい。

【０００５】ＳＣ*相を示す液晶化合物は既に数多く合成され検討されているが、強誘電性液晶素子として用いるための以下の条件、即ち、（イ）室温を含む広い温度範囲でＳＣ*相を示すこと、（ロ）良好な配向性を得るためにＳＣ*相の高温側に適当な相系列を有し、且つその螺旋ピッチが大きいこと、（ハ）適当なチルト角を有すること、（ニ）粘性が小さいこと、（ホ）自発分極がある程度大きいこと、（ヘ）高速応答を示すこと等を単独で満足するような化合物は知られていない。そのため、数種あるいはそれ以上の化合物を混合してＳＣ*相を示す液晶組成物（以下、ＳＣ*液晶組成物と省略する）として用いる必要がある。

【０００６】ＳＣ*液晶組成物の調製方法としてはアキラルな化合物からなり、スメクチックＣ（以下、ＳＣと省略する）相を示す母体液晶（以下、ＳＣ母体液晶と省略する）に、光学活性化合物からなるドーパントをいわゆるキラルドーパントとして添加する方法が、より低粘性の組成物を得ることができ、高速応答が可能となるので、最も一般的に用いられている。

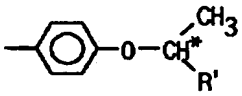
【０００７】キラルドーパントとして用いる化合物は単

独では必ずしもＳＣ*相を示す必要はなく、また液晶相すら示す必要もないが、少量の添加で液晶組成物に充分な自発分極を誘起することや、キラルドーパントとして誘起する螺旋のピッチが充分大きいことなどの性質を示すことが必要である。

【０００８】キラルドーパントとして大きな自発分極を誘起するためには、強い双極子モーメントを有する基が化合物分子の中心骨格（コア）及び不斉炭素原子になるべく近接し、固定されていることが必要であることは既に知られている。こうした条件をある程度満足し、比較的大きい自発分極を示す化合物として、例えば、一般式（ＩＩＩ）

【０００９】

【化３】



【００１０】（式中、Ｒ'は炭素原子数２以上のアルキル基を表わし、Ｃ*は不斉炭素原子を表わす。）で表わされる光学活性基を有する液晶化合物が以前から知られている。（第１１回液晶討論会講演予稿集Ｐ１７４等に記載）

【００１１】しかしながら、この化合物をキラルドーパントの主成分としてＳＣ母体液晶に添加しても、高速応答性のＳＣ*液晶組成物を得ることは難しい。即ち、誘起する自発分極の大きさがあまり大きくないので、キラルドーパントとしての添加量が少ないと誘起する自発分極が充分大きくなく、逆に添加量を多くすると組成物の粘性を大きく上昇させてしまうためである。この化合物の自発分極が充分大きくない原因のひとつとしては、双極子（この場合、酸素原子上の不対電子対）の固定が充分でないことが挙げられる。固定化するためには炭素－酸素結合における自由回転を阻害する必要があるわけであるが、そのためには、例えば、フェニル基のオルト位にハロゲン原子やシアノ基などの置換基を導入することも有力な手段である。この場合には置換基による双極子モーメントも加算されるので、自発分極を非常に大きくすることが可能である。しかしながら、このような置換基の導入は、化合物の粘性を著しく大きくしてしまうという問題点があった。

【００１２】

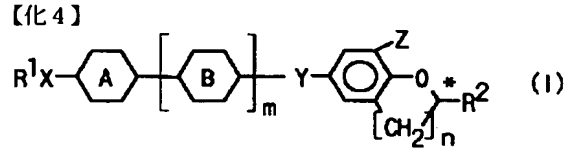
【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、強い双極子モーメントを有する基が化合物分子の中心骨格及び不斉炭素原子に近接し、固定されており、しかも粘性の低い光学活性化合物を提供し、更に、その化合物を含有し、高速応答の可能な強誘電性液晶組成物を提供することにある。

【００１３】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、一般式（Ｉ）

【００１４】

【化４】



【００１５】（式中、R^1はフッ素原子又は炭素原子数１～１０のアルコキシル基により置換されていてもよい炭素原子数１～１８のアルキル基を表わし、好ましくは炭素原子数３～１２の直鎖状アルキル基を表わす。Ｘは単結合、－Ｏ－、－ＣＯＯ－又は－ＯＣＯ－を表わすが、好ましくは単結合又は－Ｏ－を表わす。ｍは０又は１を表わし、環Ａ及び環Ｂはそれぞれ独立的に、１個又は２個のフッ素原子により置換されていてもよい１，４－フェニレン基、トランス－１，４－シクロヘキシレン基、ピリミジン－２，５－ジイル基、ピリジン－２，５－ジイル基、ピラジン－２，５－ジイル基又はトランス－１，３－ジオキサン－２，５－ジイル基を表わすが、好ましくは１個又は２個のフッ素原子により置換されていてもよい１，４－フェニレン基又はトランス－１，４－シクロヘキシレン基を表わし、ｍ＝１である場合、環Ａ及び環Ｂの少なくとも一方は１，４－フェニレン基であることが好ましい。Ｙは－ＣＯＯ－又は－CH_2O－を表わすが、好ましくは－ＣＯＯ－を表わし、Ｙが－CH_2O－である場合、Ｘは単結合又は－Ｏ－を表わす。ｎは１又は２を表わし、Ｚは水素原子、ハロゲン原子、－$OCHF_2$、－OCH_3、－OCF_3、－ＣＮ又は－NO_2を表わすが、好ましくは水素原子、フッ素原子、－ＣＮ又は－NO_2を表わす。R^2は炭素原子数１～１０のアルキル基を表わすが、好ましくは炭素原子数１～１０の直鎖状アルキル基を表わす。＊はその炭素原子が（Ｒ）又は（Ｓ）配置の不斉炭素原子であることを表わす。）で表わされる光学活性な環状エーテル化合物を提供する。

【００１６】一般式（Ｉ）において、ｎ＝１である化合物はジヒドロベンゾフラン誘導体であり、ｎ＝２である化合物はクロマン誘導体である。

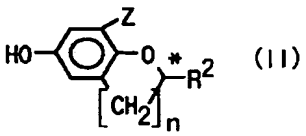
【００１７】本発明の一般式（Ｉ）の化合物は、前述の一般式（ＩＩＩ）の基において、メチル基がメチレン鎖によりフェニル基のオルト位に連結した構造を有するので、酸素原子の双極子モーメントを、液晶分子の分子長軸に垂直な方向に固定でき、しかも前述のような置換基の導入による粘性の増大もない。また、場合によっては置換基を他のオルト位に導入し、自発分極を更に大きくすることも可能である。

【００１８】本発明はまた、一般式（Ｉ）で表わされる光学活性化合物の製造中間体として重要な一般式（ＩＩ）

【００１９】

5

【化５】



(II)

【００２０】（式中、ｎ、Ｚ、Ｒ²及び＊は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表わす。）で表わされる光学活性化合物を提供する。本発明はまた、一般式（Ｉ）又は一般式（ＩＩ）で表わされる光学活性化合物を含有する液晶組成物を提供する。

【００２１】本発明の液晶組成物は、一般式（Ｉ）又は（ＩＩ）の化合物の少なくとも１種を構成成分として含有するものであり、特に強誘電性液晶表示用として、主成分であるＳＣ母体液晶に、一般式（Ｉ）又は（ＩＩ）の化合物の少なくとも１種を、キラルドーパントの一部又は全部として添加してなるＳＣ*液晶組成物が最も望ましい。また、本発明の一般式（Ｉ）の化合物は、ネマチック液晶に少量添加することにより、ＴＮ型液晶としていわゆるリバースドメインの防止に、あるいはＳＴＮ型液晶としての用途などに利用することもできる。

6

【００２２】更に本発明は、上記液晶組成物を用いた液晶素子をも提供する。本発明の液晶素子は主として強誘電性液晶表示素子であるが、これ以外にも通常のネマチック（コレステリック）液晶を用いたＴＮ型、ＳＴＮ型、あるいは相転移型の液晶表示素子、光変調素子、非線形光学素子、光コンピューター用素子等をも包含する。

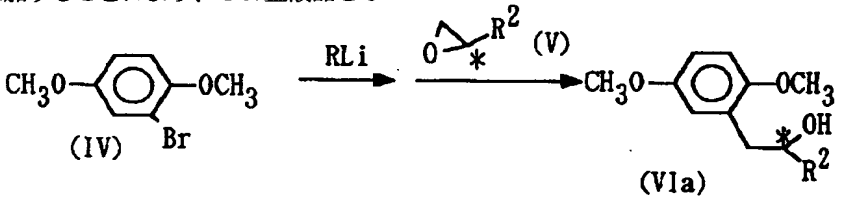
【００２３】本発明の一般式（Ｉ）の化合物は、例えば、以下の製造方法に従って製造することができる。

【００２４】［一般式（Ｉ）において、Ｚが水素原子である化合物の場合］

１）　一般式（Ｉａ）のジヒドロベンゾフラン誘導体（一般式（Ｉ）において、Ｚ＝Ｈであり、ｎ＝１である化合物）

【００２５】

【化６】



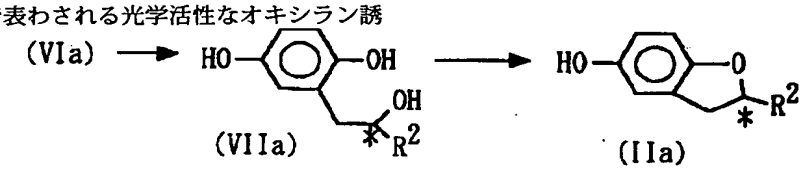
(IV)　　(V)　　(VIa)

【００２６】（式中、Ｒはアルキル基を表わし、Ｒ²及び＊は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表わす。）

式（ＩＶ）の１－ブロモ－２，５－ジメトキシベンゼンをアルキルリチウムでリチオ化し、ヨウ化銅（Ｉ）等の銅（Ｉ）塩存在下に、あるいは銅アート錯体とした後に、一般式（Ｖ）で表わされる光学活性なオキシラン誘導体と反応させることにより、光学活性な２－ヒドロキシアルキル基を有する一般式（ＶＩａ）で表わされる１，４－ジメトキシベンゼン誘導体が得られる。

【００２７】

【化７】



(VIa)　　(VIIa)　　(IIa)

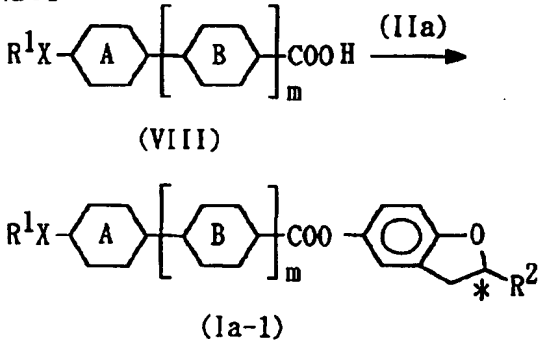
【００２８】（式中、Ｒ²及び＊は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表わす。）

次に、一般式（ＶＩａ）の化合物をジメチルスルフィド－塩化アルミニウム等で脱メチル化して一般式（ＶＩＩａ）のトリオール体とし、更に酸触媒存在下に環化させることにより、一般式（ＩＩａ）の化合物を得ることができる。

【００２９】あるいは、この一般式（ＩＩａ）の化合物は光学異性体分離カラムで（Ｒ）体及び（Ｓ）体の分離が可能であるので、上記工程において、一般式（Ｖ）の光学活性オキシラン誘導体に代えて、ラセミ体を用いて同様に反応させ、得られた化合物をカラムを用いて分取することによっても、一般式（ＩＩａ）の化合物を得ることが可能である。

【００３０】

【化８】

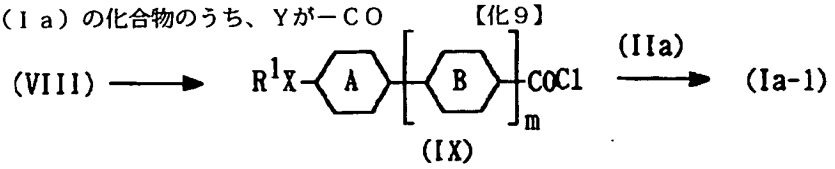


(VIII)　　(Ia-1)

【００３１】（式中、Ｒ¹、Ｘ、ｍ、環Ａ、環Ｂ、Ｒ²及

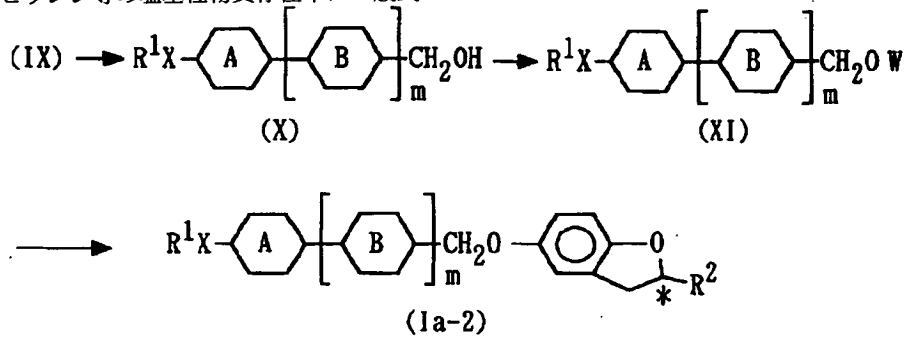
び＊は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表わす。）
この一般式（ＩＩａ）の化合物を、縮合剤存在下に一般式（ＶＩＩＩ）で表わされるカルボン酸誘導体と反応させることにより、（Ｉａ）の化合物のうち、Ｙが－ＣＯＯ－である一般式（Ｉａ－１）の化合物を得ることができる。

【００３２】
【化９】



【００３３】（式中、Ｒ¹、Ｘ、ｍ、環Ａ及び環Ｂは一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表わす。）
あるいは、一般式（ＶＩＩＩ）のカルボン酸誘導体を塩化チオニル等の塩素化剤により一般式（ＩＸ）の酸クロリドとした後、ピリジン等の塩基性物質存在下に一般式（ＩＩａ）の化合物と反応させることによっても、一般式（Ｉａ－１）の化合物を得ることができる。

【００３４】
【化１０】



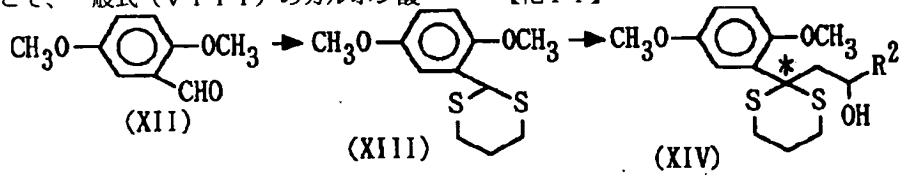
【００３５】（式中、Ｒ¹、Ｘ、ｍ、環Ａ、環Ｂ、Ｒ²及び＊は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表わし、Ｗは塩素原子、臭素原子、沃素原子又はｐ－トルエンスルホニル（トシル）基等の脱離基を表わす。）
また、一般式（ＩＸ）の酸クロリドのうち、Ｘが単結合又は－Ｏ－である化合物を水酸化アルミニウムリチウム等で還元し、得られた一般式（Ｘ）のアルコール体をハロゲン化あるいはトシル化して一般式（ＸＩ）の化合物とした後、塩基存在下で一般式（ＩＩａ）の化合物と反応させることにより、一般式（Ｉａ）においてＹが－ＣＨ₂Ｏ－である一般式（Ｉａ－２）の化合物を得ることができる。

【００３６】ここで、一般式（ＶＩＩＩ）のカルボン酸誘導体は液晶化合物の合成中間体としてよく知られている化合物であり、一部は市販されており、それ以外の化合物も市販の化合物から公知の方法により容易に製造することができる。

【００３７】また、一般式（Ｖ）の光学活性オキシラン誘導体も、一部は市販されており、市販されていない化合物も、市販の光学活性なエピクロロヒドリンから、容易に合成することができる。

【００３８】２）一般式（Ｉｂ）のクロマン誘導体（一般式（Ｉ）において、Ｚ＝Ｈであり、ｎ＝２である化合物）

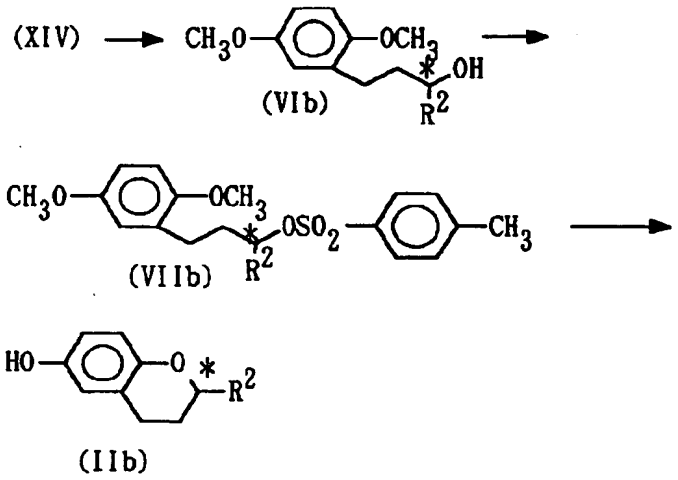
【００３９】
【化１１】



【００４０】（式中、Ｒ²及び＊は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表わす。）
市販の式（ＸＩＩ）の２，５－ジメトキシベンズアルデヒドをプロパンジチオールでチオアセタール化し、得られた式（ＸＩＩＩ）のジチアン誘導体を強塩基によりアニオンとし、次いで光学活性な一般式（Ｖ）のオキシラン誘導体と反応させて、光学活性な一般式（ＸＩＶ）の（２－ヒドロキシアルキル）ジチアン誘導体が得られる。

【００４１】
【化１２】

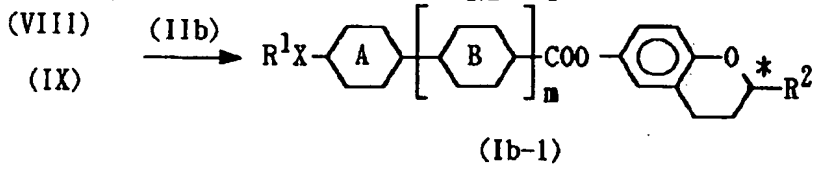
9　　10



【００４２】（式中、R^2及び＊は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表わす。）
次に、一般式（ＸＩＶ）の化合物をラネーニッケルで還元的に脱硫して、光学活性な３－ヒドロキシアルキル基を有する一般式（ＶＩｂ）の１，４－ジメトキシベンゼン誘導体を得る。更に水酸基をトシル化した後、上記１）の場合と同様にして脱メチル化して環化させ、一般式（ＩＩｂ）の化合物を得ることができる。

【００４３】

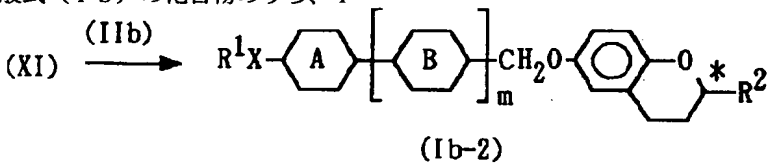
【化１３】



【００４４】（式中、R^1、Ｘ、ｍ、環Ａ、環Ｂ、R^2及び＊は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表わす。）
この一般式（ＩＩｂ）の化合物と一般式（ＶＩＩＩ）のカルボン酸あるいは一般式（ＩＸ）の酸クロリドを反応させることにより、一般式（Ｉｂ）の化合物のうち、Ｙが－ＣＯＯ－である一般式（Ｉｂ－１）の化合物を得ることができる。

【００４５】

【化１４】



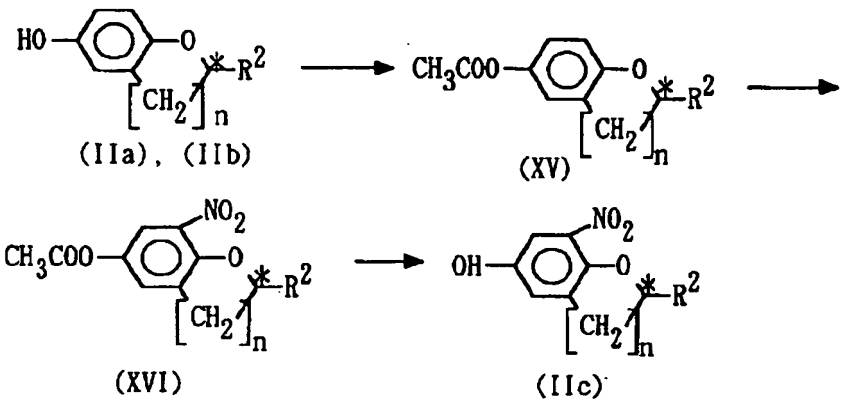
【００４６】（式中、R^1、Ｘ、ｍ、環Ａ、環Ｂ、R^2及び＊は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表わす。）
更に、一般式（ＩＩｂ）の化合物と一般式（ＸＩ）の化合物から、同様に一般式（Ｉｂ）においてＹが－CH_2Ｏ－である一般式（Ｉｂ－２）の化合物を得ることができる。

【００４７】［一般式（Ｉ）において、Ｚが水素原子以外の基である化合物の場合］

【００４８】

【化１５】

11　　12



(IIa)，(IIb)　　(XV)　　(XVI)　　(IIc)

【００４９】（式中、ｎ、R^2及び＊は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表わす。）

上記１）及び２）で得られた一般式（ＩＩａ）あるいは（ＩＩｂ）の化合物の水酸基をアセチル化し、得られた一般式（ＸＶ）のアセチル体をニトロ化することにより、一般式（ＸＶＩ）のニトロ体を得ることができる。これを脱アセチル化して、Ｚがニトロ基である一般式（ＩＩｃ）を得ることができる。

【００５０】ここで一般式（ＸＶＩ）あるいは一般式（ＩＩｃ）の化合物のニトロ基を還元してアミノ基とし、亜硝酸ナトリウムでジアゾ化した後、分解することにより一般式（ＩＩ）においてＺがハロゲン原子又は－ＣＮである各化合物、あるいはそのアセチル体を得ることができる。

【００５１】同様にして、一般式（ＩＩ）においてＺが－ＯＨである化合物のアセチル体も得ることができるが、これを常法によりメチル化あるいはトリフルオロメチル化し、次いで脱アセチル化することにより、一般式（ＩＩ）においてＺが－ＯＣH_3、－ＯＣF_3である各化合物を得ることができる。

【００５２】上記のようにして本発明の一般式（Ｉ）及び（ＩＩ）で表わされる化合物を得ることができるが、これらに属する個々の具体的な化合物は、融点などの相転移温度、赤外吸収スペクトル（ＩＲ）、核磁気共鳴スペクトル（ＮＭＲ）、質量スペクトル（ＭＳ）等の手段により確認することができる。

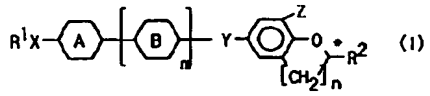
【００５３】斯くして得られた一般式（Ｉ）の化合物の代表的なものの例を第１表に示す。

【００５４】

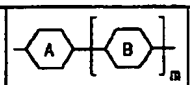
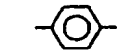
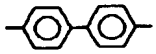
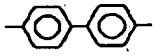
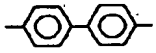
【表１】

13　　14

第１表



(I)

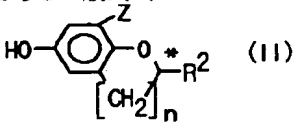
No.	R^1X		Y	n	Z	R^2	相転移温度（℃）
(I-1)	n-C8H17O		COO	1	H	n-C6H13	53(Cr→N*) 59(N*-I)
(I-2)	n-C8H17O		COO	1	H	n-C6H13	115(Cr→Sc*) 140(Sc*-SA) 183(SA-N*) 185(N*-I)
(I-3)	n-C8H17O		COO	1	NO2	n-C6H13	111(Cr→Sc*) 112(Sc*-SA) 180(SA-I)
(I-4)	n-C8H17O		COO	2	H	n-C6H13	72(Cr→N*) 79(N*-I)
(I-5)	n-C8H17O		COO	2	H	n-C6H13	74(Cr→Sc*) 154.5(Sc*-SA) 167.5(SA-N*) 187.5(N*-I)
(I-6)	n-C7H15		COO	2	H	n-C6H13	51(Cr→N*) 45(SA-N*) 74(N*-I)

【００５５】（表中、Ｃｒは結晶相、ＳＣ*はキラルネマチック相、ＳＡはスメクチックＡ相、Ｎ*はキラルネマチック相、Ｉは等方性液体相を各々表わす。）また、一般式（Ｉ）の化合物の中間体である一般式（Ｉ）の化合物の代表的なものの例を第２表に示す。

【００５６】

【表２】

第２表



(II)

No.	n	Z	R^2	光学純度（%）	$[\alpha]_D^{20}$（°）	融点（℃）
(II-1)	1	H	n-C6H13	90	+33.7	57
(II-2)	1	NO2	n-C6H13	100	-44.1	56
(II-3)	2	H	n-C6H13	94	-83.2	51

【００５７】本発明の一般式（Ｉ）の化合物を、ＳＣ相を示す母体液晶に少量添加することにより充分な自発分極を誘起し、高速応答が可能となる。

【００５８】例えば、第１表のNo.（Ｉ－１）の化合物

わずか１０重量%及びフェニルピリミジン系の母体液晶９０重量%からなるＳＣ*液晶組成物の、２５℃における自発分極は＋２．５８nC／cm²であり、それを用いて作製した表示用セルでは、２００μ秒の高速応答が確認された。

【００５９】更に、Zがニトロ基であるNo.（Ｉ－３）の化合物１０重量%及び同じ母体液晶９０重量%からなるＳＣ*液晶組成物の、２５℃における自発分極は＋７．１７nC／cm²と更に大きくなった。また、ｎ＝２であるNo.（Ｉ－４）の化合物１５重量%及び同じ母体液晶８５重量%からなるＳＣ*液晶組成物の、２５℃における自発分極は絶対値が０．１nC／cm²以下と小さかったが、その応答は６７０μ秒と自発分極が小さい割には高速であった。これはNo.（Ｉ－４）の化合物の粘性がかなり小さいことを示している。

【００６０】第１表から、本発明の一般式（Ｉ）の化合物は広い温度範囲で液晶相を示し、高い温度域までＳＣ*相を示す傾向を有するものが多い。従って、母体液晶に添加することにより、組成物のＳＣ*相の上限温度（Ｔｃ）を高くすることが可能である。本発明の一般式（Ｉ）の化合物の中にはＳＣ*相を示さない化合物も存在するが、そのような化合物を母体液晶に添加してもＴｃを低下させることはほとんどない。

【００６１】また、一般式（Ｉ）の化合物に代えて、あるいは一般式（Ｉ）の化合物と併用して、一般式（ＩＩ）で表わされる化合物もキラルドーパントとして用いることができる。ただし、一般式（ＩＩ）の化合物は、添加により組成物の液晶相温度範囲を狭くする傾向が強いので、その添加量は少量に制限される。

【００６２】例えば、第２表中のNo.（ＩＩ－１）の化合物わずか２重量同%及び同じ母体液晶９８重量%からなるＳＣ*液晶組成物では、１m秒以下の高速応答が確認された。

【００６３】一般式（Ｉ）の化合物の多くは広い温度範囲でN*相を示すので、添加により母体液晶のＮ相温度範囲を拡大する傾向を有する。

【００６４】一般的に、少量の添加でも大きい自発分極を誘起する光学活性化合物は、N*相の温度範囲を狭くするか、あるいは消失させやすく、ＳＡ相の温度範囲を拡大する傾向の強いものが多い。このような化合物をキラルドーパントとして用いた場合、得られたＳＣ*液晶組成物の相系列は高温域から、（Ｉ－ＳＡ－ＳＣ*）となることが多い。また、母体液晶の粘性を低下させるために、母体液晶の構成成分として、シクロヘキサン環あるいは両側鎖にアルキル基を有する化合物を用いることがあるが、この化合物はやはりＳＡ相を拡大し、N*相を消失させやすい傾向を有する。

【００６５】ところが、現在の配向技術では、ＳＣ*液晶組成物は高温域から（Ｉ－N*－ＳＡ－ＳＣ*）の相系列を示すことが最も望ましいとされている。本発明の一般式（Ｉ）の化合物をキラルドーパントとして用いると、上記の望ましい相系列を得ることは極めて容易である。

【００６６】優れた配向性を得るためには、上記の（Ｉ－N*－ＳＡ－ＳＣ*）の相系列に加えて、N*及びＳＣ*相、特にN*相における螺旋のピッチが大きいことが重要である。螺旋ピッチを大きくするためには、誘起する螺旋の向きが逆の光学活性化合物を添加すればよい。

【００６７】一般式（Ｖ）の光学活性オキシランとして、絶対配置が（Ｒ）の化合物を用いると、得られる一般式（ＩＩｂ）、（Ｉｂ）の化合物の＊の絶対配置は（Ｓ）となる。

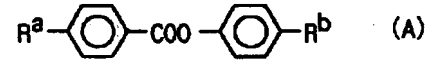
【００６８】一般式（ＩＩａ）又は（Ｉａ）の化合物を母体液晶に添加し、誘起する自発分極の極性が＋である場合、ネマチック（キラルネマチック）相の誘起する螺旋の向きは左であり、自発分極の極性が－である場合には、螺旋の向きは右である。従って、一般式（Ｉ）の化合物と誘起する自発分極の極性が等しく、螺旋の向きが逆である化合物、具体的には、自発分極の極性が－で螺旋の向きが左、あるいは自発分極の極性が＋で螺旋の向きが右であるような化合物を、キラルドーパントとして併用することが好ましい。

【００６９】本発明のＳＣ*液晶組成物中の一般式（Ｉ）の化合物の含有量は組成物全体の５～５０重量%が好ましいが、他の光学活性化合物を併用する場合には、本発明の一般式（Ｉ）の化合物の使用量は更に少なくてもよい。また、一般式（ＩＩ）の化合物は組成物全体の５重量%以下であることが好ましい。

【００７０】本発明の一般式（Ｉ）の化合物をドーパントとして添加する母体液晶に用いられるＳＣ化合物としては、例えば下記一般式（Ａ）

【００７１】

【化１６】

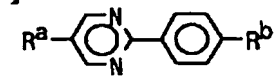


(A)

【００７２】（式中、R^a及びR^bは直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基、アルカノイルオキシ基又はアルコキシカルボニルオキシ基を表わし、互いに同一であっても異なっていてもよい。）で表わされるフェニルベンゾエート系化合物や一般式（Ｂ）

【００７３】

【化１７】



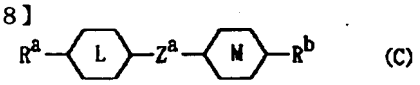
(B)

【００７４】（式中、R^a及びR^bは一般式（Ａ）におけると同じ意味を表わす。）で表わされるピリミジン系化合物をあげることができる。また一般式（Ａ）、（Ｂ）

を含めて一般式（C）

【００７５】

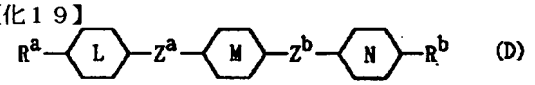
【化１８】



【００７６】（式中、R^a及びR^bは一般式（A）におけると同じ意味を表わし、環L及び環Mはそれぞれ１，４－フェニレン基、１，４－シクロヘキシレン基、ピリジン－２，５－ジイル基、ピリミジン－２，５－ジイル基、ピラジン－２，５－ジイル基、ピリダジン－３，６－ジイル基、１，３－ジオキサン－２，５－ジイル基あるいはこれらのハロゲン置換体を表わし、互いに同一であっても異なっていてもよく、Z^aは－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－CH_2O－、－OCH_2－、－CH_2CH_2－、－Ｃ≡Ｃ－又は単結合を表わす。）で表わされる化合物も同様の目的に使用することができる。また、ＳＣ相の温度範囲を高温域に拡大する目的には一般式（D）

【００７７】

【化１９】



【００７８】（式中、R^a及びR^bは一般式（A）におけると同じ意味を表わし、環Ｌ、環M及び環Ｎは前記一般式（C）における環Ｌ、環Mと同じ意味を表わし、互いに同一であっても異なっていてもよく、Z^a及びZ^bはそれぞれ前記一般式（C）におけるZ^aと同じ意味を表わし、互いに同一であっても異なっていてもよい。）で表わされる３環の化合物を用いることができる。

【００７９】これらの化合物は混合してＳＣ液晶組成物として用いるのが効果的であるが、組成物としてＳＣ相を示せばよいのであって、個々の化合物については必ずしもＳＣ相を示す必要はない。

【００８０】本発明の一般式（Ｉ）の化合物を、上記ＳＣ母体液晶に添加して得られたＳＣ*液晶組成物は、例えば、２枚の透明ガラス電極間に１～２０μｍ程度の薄膜として封入することにより、表示用セルとして使用できる。良好なコントラストを得るためには均一に配向したモノドメインとする必要があるが、前述のように本発明の一般式（Ｉ）の化合物を用いることにより、配向性に優れた組成物が得られるので、そのようなセルを得ることも容易である。

【００８１】

【実施例】以下に実施例をあげて、本発明を具体的に説明するが、勿論本発明の主旨、及び適用範囲は、これらの実施例により制限されるものではない。

【００８２】なお、化合物の構造はＮＭＲ、ＩＲ、ＭＳ及び元素分析により確認した。相転移温度の測定は温度調節ステージを備えた偏光顕微鏡及び示差走査熱量計（ＤＳＣ）を併用して行った。ＩＲにおける（ＫＢｒ）は錠剤成形による、（ｎｅａｔ）は液膜による測定を表わす。ＮＭＲにおける$CDCl_3$は溶媒を表わし、ｓは１重線、ｄは２重線、ｔは３重線、ｑｕｉｎｔｅｔは５重線を、ｍは多重線を、また例えば、ｄｔは２重の３重線を表わし、ｂは幅広い線を表わす。Ｊはカップリング定数を表わす。ＭＳにおけるM^+は親ピークを表わし、（ ）内の数値はそのピークの相対強度を表わす。組成物中における「%」はすべて「重量%」を表わす。

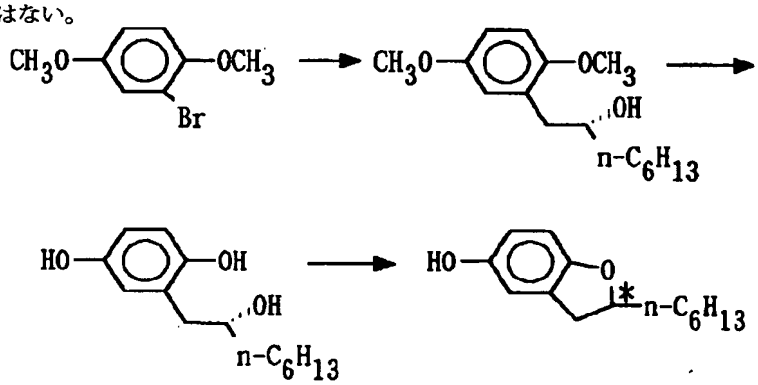
【００８３】

（実施例１）　一般式（ＩＩ）の化合物の合成（１）

（＋）－２－ヘキシル－２，３－ジヒドロベンゾフラン－５－オールの合成

【００８４】

【化２０】



【００８５】（１－ａ）　（Ｒ）－１－（２，５－ジメトキシフェニル）－２－オクタノールの合成

１－ブロモ－２，５－ジメトキシベンゼン８．７ｇ（４０ミリモル）のエーテル５０ｍｌ溶液に、－７８℃で１．６Ｍブチルリチウム－ヘキサン溶液２５ｍｌを加えて３０分間撹拌した。これにヨウ化銅（Ｉ）３．８１ｇ（２０ミリモル）を加え、２時間かけて０℃まで昇温した後、（Ｒ）－１，２－エポキシオクタン２．５６ｇ（２０ミリモル）のエーテル１０ｍｌ溶液を滴下し、更に２時間撹拌した。反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液で処理し、セライト濾過した後、反応生成物をエーテルで抽出した。抽出液を濃縮し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（Ｋｉｅｓｅｌｇｅｌ６０，トルエン／エーテル＝２０／１）を用いて精製して、（Ｒ）－

1－（2，5－ジメトキシフェニル）－2－オクタノール3．1g（収率58%，89%ee）を得た。

【0086】無色油状物質

Rf値：0．2（ヘキサン／酢酸エチル＝5／1）

$[\alpha]_D^{20}$ －10．0°（C＝1．3，$CHCl_3$）

IR（KBr） 3200～3700，2940，1500，1470，1220，1050，805，720 cm^{-1}

^1H NMR（$CDCl_3$） δ 0．88（t，J＝7．0Hz，3H），1．23～1．55（m，13H），2．11（d，J＝3．7Hz，1H），2．65（dd，J＝13．6and8．3Hz，1H），2．85（dd，J＝13．6and3．7Hz，1H），3．76（s，3H），3．79（s，3H），3．78～3．87（m，1H），6．72～6．81（m，3H）

MS m／z 266（M^+，16），152（100），137（46）

元素分析：$C_{16}H_{26}O_3$として

計算値：C，72．14%；H，9．84%

実測値：C，71．86%；H，9．87%

【0087】（1－b） （R）－（2－ヒドロキシオクチル）ヒドロキノンの合成

上記（1－a）で得た（R）－1－（2，5－ジメトキシフェニル）－2－オクタノール1．2g（4．5ミリモル）のジクロロメタン20ml溶液に、0℃でジメチルスルフィド3．3ml（45ミリモル）と塩化アルミニウム3g（23ミリモル）を加えた後、室温で6時間撹拌した。反応液を減圧濃縮し、ジクロロメタン100mlを加えた後、1M塩酸300mlに注いだ。有機層を分離した後、反応生成物をジクロロメタン50mlで3回抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮した後、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（Kieselgel60，ヘキサン／酢酸エチル＝5／1）を用いて精製して、（R）－（2－ヒドロキシオクチル）ヒドロキノン1．1g（収率95%）を得た。

【0088】無色粉末

融点 80℃

$[\alpha]_D^{20}$ ＋4．1°（C＝0．58，$CHCl_3$）

IR（KBr） 3000～3700，2940，1505，1470，1210，1040，1010，810 cm^{-1}

^1H NMR（$CDCl_3$） δ 0．89（t，J＝7Hz，3H），1．2～1．6（m，10H），2．23（d，J＝2．8Hz，1H），2．73（dd，J＝14．5and7．5Hz，1H），2．80（dd，J＝14．5and2．8Hz，1H），3．95～4．03（m，1H），4．30（s，1H），6．55（d，J＝3．0Hz，1H），6．62（dd，J＝8．6and3．0Hz，1H），6．79（d，J＝8．6Hz，1H），7．66（s，1H）

MS m／z 238（M^+，18），124（100），55（34）

高分解能MS（M^+）：$C_{14}H_{22}O_3$として

計算値：238．1568

実測値：238．1573

【0089】（1－c） （＋）－2－ヘキシル－2，3－ジヒドロベンゾフラン－5－オールの合成（その1）

上記（1－b）で得た（R）－（2－ヒドロキシオクチル）ヒドロキノン575mg（2．4ミリモル）のベンゼン15ml溶液にp－トルエンスルホン酸140mgを加え、2時間加熱還流した。反応液を1M塩酸50mlに注ぎ、反応生成物を酢酸エチル30mlで3回抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー（Kieselgel60，ヘキサン／酢酸エチル＝10／1）を用いて精製して、（＋）－2－ヘキシル－2，3－ジヒドロベンゾフラン－5－オール380mg（収率71%，67%ee）を得た。これを（ヘキサン／エタノール＝500／1，200／1）から再結晶させて、精製物135mg（収率25%，90%ee）得た。

【0090】無色針状晶

融点 57℃

$[\alpha]_D^{20}$ ＋33．7°（C＝0．54，$CHCl_3$）

IR（KBr） 3000～3600，2940，2870，1480，1225，1210，850，820 cm^{-1}

^1H NMR（$CDCl_3$） δ 0．89（t，J＝7Hz，3H），1．25～1．54（m，8H），1．60～1．69（m，1H），1．77～1．86（m，1H），2．81（dd，J＝15．6and8．0Hz，1H），3．20（dd，J＝15．6and8．8Hz，1H），4．41（s，1H），4．73（quintet，J＝8．2Hz，1H），6．54（dd，J＝8．4and2．6Hz，1H），6．59（d，J＝8．4Hz，1H），6．67（d，J＝2．6Hz，1H）

MS m／z 220（M^+，67），123（100）

元素分析：$C_{14}H_{20}O_2$として

計算値：C，76．33%；H，9．15%

実測値：C，76．10%；H，9．11%

【0091】

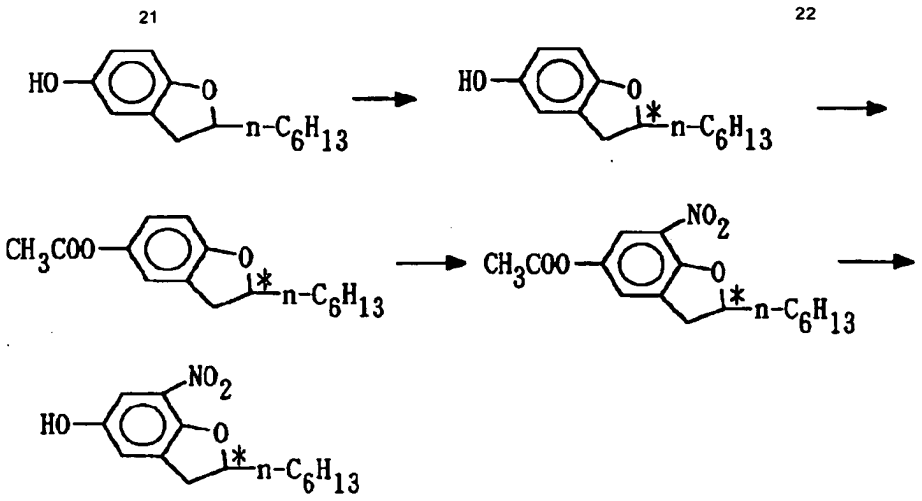
（実施例2） 一般式（II）の化合物の合成（2）

（－）－2－ヘキシル－7－ニトロ－2，3－ジヒドロベンゾフラン－5－オールの合成

【0092】

【化21】

21　　22



【００９３】（２－ａ）　（＋）－２－ヘキシル－２，３－ジヒドロベンゾフラン－５－オールの合成（その２）

実施例１と同様に合成した２－ヘキシル－２，３－ジヒドロベンゾフラン－５－オール（ラセミ体）を、光学異性体分離カラム（ダイセル社，ＣＨＩＲＡＬＣＥＬ　ＯＤ，１×２５ｃｍ，ヘキサン／２－プロパノール＝９／１）を用いて、高速液体クロマトグラフィーにより（＋）－２－ヘキシル－２，３－ジヒドロベンゾフラン－５－オールを分取した。

【００９４】（２－ｂ）　（＋）－５－アセトキシ－２－ヘキシル－２，３－ジヒドロベンゾフランの合成

上記（２－ａ）で得た（＋）－２－ヘキシル－２，３－ジヒドロベンゾフラン－５－オール４０５ｍｇ（１．８ミリモル）のジクロロメタン溶液５ｍｌに室温で無水酢酸０．９ｍｌ（９ミリモル）とピリジン０．７ｍｌ（９ミリモル）を加え、一晩撹拌した。反応液を１Ｍ塩酸５０ｍｌに注ぎ、反応生成物をエーテル３０ｍｌで３回抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（Ｋｉｅｓｅｌｇｅｌ６０，ヘキサン／酢酸エチル＝２０／１）を用いて精製して、（＋）－５－アセトキシ－２－ヘキシル－２，３－ジヒドロベンゾフラン４５６ｍｇ得た。（収率９５％）

【００９５】無色油状物質

Ｒｆ値：０．４（ヘキサン／酢酸エチル＝５／１）

$[\alpha]_D^{20}$　＋４４．４°（ｃ＝１．２７，ＣＨＣｌ３）

ＩＲ（ＫＢｒ）　２９８０，２９００，１７７０，１５００，１２２０cm^{-1}

^1H ＮＭＲ（ＣＤＣｌ３）　δ　０．８９（ｔ，Ｊ＝７Ｈｚ，３Ｈ），１．２３～１．５５（ｍ，８Ｈ），１．６０～１．７０（ｍ，１Ｈ），１．７８～１．８８（ｍ，１Ｈ），２．２６（ｓ，３Ｈ），２．８５（ｄｄ，Ｊ＝１５．６ａｎｄ８．０Ｈｚ，１Ｈ），３．２５（ｄｄ，Ｊ＝１５．６ａｎｄ８．９Ｈｚ，１Ｈ），４．７８（ｑｕｉｎｔｅｔ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ），６．６９（ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ，１Ｈ），６．７６（ｄｄ，Ｊ＝８．５ａｎｄ２．４Ｈｚ，１Ｈ），６．８６（ｄ，Ｊ＝２．４Ｈｚ．１Ｈ）

ＭＳ　ｍ／ｚ　２６２（M^+，１３），２２０（１００），１２３（７３）

元素分析：$C_{16}H_{22}O_3$として

計算値：Ｃ，７３．２５％；Ｈ，８．４５％

実測値：Ｃ，７２．９９％；Ｈ，８．３７％

【００９６】（２－ｃ）　（－）－５－アセトキシ－２－ヘキシル－７－ニトロ－２，３－ジヒドロベンゾフランの合成

上記（２－ｂ）で得た（＋）－５－アセトキシ－２－ヘキシル－２，３－ジヒドロベンゾフラン４２０ｍｇ（１．６ミリモル）の無水酢酸５ｍｌ溶液に、発煙硝酸０．２ｍｌと濃硫酸１滴の無水酢酸２ｍｌ溶液を、－５０℃で（＋）－５－アセトキシ－２－ヘキシル－２，３－ジヒドロベンゾフランが消失するまで滴下した。飽和食塩水５０ｍｌを加え、反応生成物をエーテル１０ｍｌで３回抽出した。飽和食塩水１０ｍｌで洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（Ｋｉｅｓｅｌｇｅｌ６０，ヘキサン／酢酸エチル＝８／１～４／１）を用いて精製して、（－）－５－アセトキシ－２－ヘキシル－７－ニトロ－２，３－ジヒドロベンゾフラン３８０ｍｇ（収率７７％）を得た。

【００９７】黄色油状物質

Ｒｆ値：０．２５（ヘキサン／酢酸エチル＝５／１）

$[\alpha]_D^{20}$　－１３．６°（ｃ＝１．１，ＣＨＣｌ３）

ＩＲ（ＫＢｒ）　２９５０，１７７０（ＣＯ），１５３８，１４７０，１３７０，１２００cm^{-1}

^1H ＮＭＲ（ＣＤＣｌ３）　δ　０．８９（ｔ，Ｊ＝７Ｈｚ，３Ｈ），１．２５～１．５７（ｍ，８Ｈ），１．６９～１．７９（ｍ，１Ｈ），１．８９～１．９９（ｍ，１Ｈ），２．３０（ｓ，３Ｈ），２．９５（ｄｄｔ，Ｊ＝１６．２，７．５，ａｎｄ１．０Ｈｚ，１Ｈ），３．３８（ｄｄｔ，Ｊ＝１６．２，９．０，ａｎ

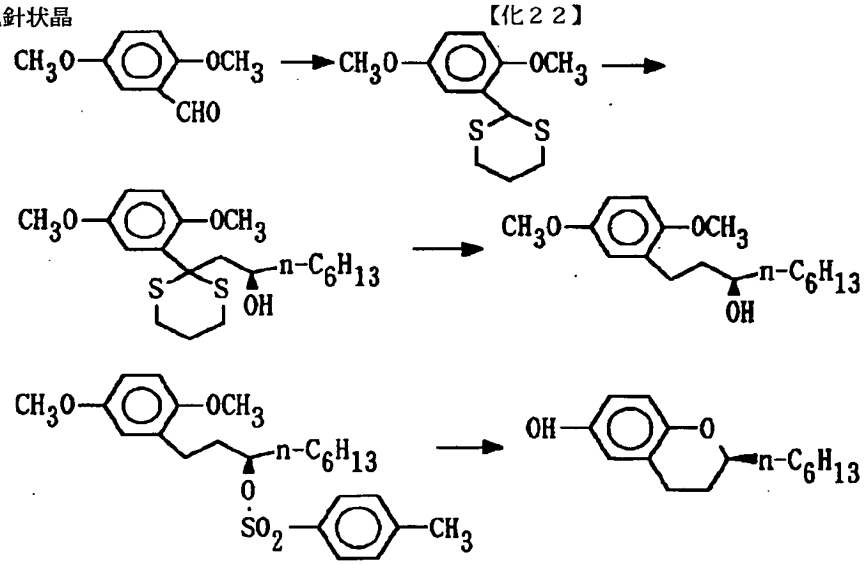
d0．9Hz，1H），5．07（ddt，J＝9．0，7．5，and6．9Hz，1H），7．17（dt，J＝2．4and1．2Hz，1H），7．64（dt，J＝2．4and0．8Hz，1H）
MS　m／z　307（M⁺，5），265（61），43（100）
元素分析：$C_{16}H_{21}NO_5$として
計算値：C，62．53％；H，6．89％；N，4．56％
実測値：C，62．49％；H，7．04％；N，4．41％

【0098】（2－d）　（－）－2－ヘキシル－7－ニトロ－2，3－ジヒドロベンゾフラン－5－オールの合成
上記（2－c）で得た（－）－5－アセトキシ－2－ヘキシル－7－ニトロ－2，3－ジヒドロベンゾフラン343mg（1．1ミリモル）のアセトン溶液10mlに、0℃で2M水酸化ナトリウム水溶液3mlを滴下し、0．5時間撹拌した。反応液を1M塩酸50mlに注ぎ、反応生成物を酢酸エチル20mlで3回抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（Kieselge160，ヘキサン／酢酸エチル＝3／1）を用いて精製して、（－）－2－ヘキシル－7－ニトロ－2，3－ジヒドロベンゾフラン－5－オール215mg（収率74％，100％ee）を得た。

【0099】黄色針状晶
融点　56℃
$[\alpha]_D^{20}$　－44．1°（c＝0．63，$CHCl_3$）
IR（KBr）　3100～3600，2940，1515，1463，1330，1260，850，775 cm^{-1}
^1H NMR（$CDCl_3$）　δ　0．89（t，J＝7Hz，3H），1．25～1．56（m，8H），1．67～1．77（m，1H），1．86～1．97（m，1H），2．91（ddt，J＝16．1，7．4，and1．0Hz，1H），3．33（ddt，J＝16．1，8．9，and0．9Hz，1H），4．89（s，1H），5．01（ddt，J＝8．9，7．4，and6．7Hz，1H），6．99（dt，J＝2．6and1．2Hz，1H），7．34（dt，J＝2．6and0．8Hz，1H）
MS　m／z　265（M⁺，41），55（100），41（76）
元素分析：$C_{14}H_{19}NO_4$として
計算値：C，63．38％；H，7．22％；N，5．28％
実測値：C，63．33％；H，7．17％；N，5．22％

【0100】
（実施例3）　一般式（II）の化合物の合成（2）
（S）－2－ヘキシルクロマン－6－オールの合成

【0101】
【化22】



【0102】（3－a）　2－（2，5－ジメトキシフェニル）－1，3－ジチアンの合成
2，5－ジメトキシベンズアルデヒド5g、プロパンジチオール3．3ml、ポリリン酸トリメチルシリル（PPSE）－ジクロロメタン溶液45mlを室温で15時間撹拌した。反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液300mlに注ぎ、反応生成物をエーテル400mlで抽出した。抽出液を濃縮した後、ヘキサン／エーテル／ジクロロメタン（4／2／1）混合溶媒から再結晶させて、2－（2，5－ジメトキシフェニル）－1，3－ジチアン6．0g（収率78％）を得た。

【0103】無色針状晶

融点　１３０℃
ＩＲ（ＫＢｒ）　２９６０，２９３０，２８５０，１６０８，１５００，１４５０，１４２０，１３１８，１２７２，１２３３，１２００，１０４０，８０８，７４３，６８４cm^{-1}
^1H ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）　δ　１．８０～２．４０（ｍ，２Ｈ），２．７７～３．３０（ｍ，４Ｈ），３．８０（ｓ，３Ｈ），３．８７（ｓ，３Ｈ），５．７２（ｓ，１Ｈ），６．８４（ｓ，２Ｈ），７．２２（ｓ，１Ｈ）
ＭＳ　ｍ／ｚ　２５６（M^+，１００），１８２（７４），１４９（９３），１２１（４８）
元素分析：$C_{12}H_{16}O_2S_2$として
計算値：Ｃ，５６．２２％；Ｈ，６．２９％；Ｓ，２５．０１％
実測値：Ｃ，５６．０６％；Ｈ，６．２０％；Ｓ，２４．９８％
【０１０４】（３－ｂ）　（Ｒ）－２－（２，５－ジメトキシフェニル）－２－（２－ヒドロキシオクチル）－１，３－ジチアンの合成
上記（３－ａ）で得た２－（２，５－ジメトキシフェニル）－１，３－ジチアン１．５４ｇ（６ミリモル）のＴＨＦ１２ｍｌ溶液に、－７８℃で１．５Ｍブチルリチウム－ヘキサン溶液４．５ｍｌを加え１０分間撹拌した。これに（Ｒ）－１，２－エポキシオクタン１．１ｍｌ（７．２ミリモル）を加え、６時間かけて０℃まで昇温した。反応液を１Ｍ塩酸で処理し、生成物を酢酸エチルで抽出した後、抽出液を濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー（Ｋｉｅｓｅｌｇｅｌ６０，ヘキサン／酢酸エチル＝５／１）を用いて精製して、（Ｒ）－２－（２，５－ジメトキシフェニル）－２－（２－ヒドロキシオクチル）－１，３－ジチアン１．７ｇ（収率７１％，９１％ｅｅ）を得た。
【０１０５】無色油状物質
Ｒｆ値：０．２（ヘキサン／酢酸エチル＝５／１）
$[\alpha]_D^{20}$　＋２９．０°（Ｃ＝１．０，ＣＨＣｌ$_3$）
ＩＲ（ｎｅａｔ）　３５００，２９４０，１４９０，１２８０，１２２５，１０５０，８１０cm^{-1}
^1H ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）　δ　０．８５（ｔ，Ｊ＝７．０Ｈｚ，３Ｈ），１．１８～１．４８（ｍ，１０Ｈ），１．９０～２．０６（ｍ，２Ｈ），２．４８（ｄ，Ｊ＝２．２Ｈｚ，１Ｈ），２．５７（ｄｄ，Ｊ＝１４．９ａｎｄ８．４Ｈｚ，１Ｈ），２．６４（ｄｄ，Ｊ＝１４．９ａｎｄ２．２Ｈｚ，１Ｈ），２．７９（ｄｄｄ，Ｊ＝１４．３，８．３，ａｎｄ４．３Ｈｚ，１Ｈ），２．８４～２．９３（ｍ，３Ｈ），３．６３～３．７０（ｍ，１Ｈ），３．８０（ｓ，３Ｈ），３．８１（ｓ，３Ｈ），６．８１（ｄｄ，Ｊ＝８．８ａｎｄ３．０Ｈｚ，１Ｈ），６．８８（ｄ，Ｊ＝８，８Ｈｚ，１Ｈ），７．５５（ｄ，Ｊ＝３．０Ｈｚ，１Ｈ）

ＭＳ　ｍ／ｚ　３８４（M^+，２４），２５５（２８），１６３（６１），１１３（１００），５５（３７），４３（５３）
元素分析：$C_{20}H_{32}O_3S_2$として
計算値：Ｃ，６２．４６％；Ｈ，８．３９％；Ｓ，１６．６７％
実測値：Ｃ，６２．５２％；Ｈ，８．２６％；Ｓ，１６．５６％
【０１０６】（３－ｃ）　（Ｒ）－１－（２，５－ジメトキシフェニル）－３－ノナノールの合成
上記（３－ｂ）で得た（Ｒ）－２－（２，５－ジメトキシフェニル）－２－（２－ヒドロキシオクチル）－１，３－ジチアン２．０ｇ（５．２ミリモル）のアセトン２０ｍｌ溶液に、ラネーニツケル（Ｗ－４）エタノール懸濁液６０ｍｌと２－プロパノール２ｍｌを加え、３０分加熱還流した。反応液をセライト濾過した後、濾液を濃縮し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（Ｋｉｅｓｅｌｇｅｌ６０，ヘキサン／酢酸エチル＝５／１）を用いて精製して、（Ｒ）－１－（２，５－ジメトキシフェニル）－３－ノナノール１．１ｇ（収率７４％，８４％ｅｅ）を得た。
【０１０７】無色油状物質
Ｒｆ値：０．２５（ヘキサン／酢酸エチル＝５／１）
$[\alpha]_D^{20}$　－１９．６°（Ｃ＝１．１，ＣＨＣｌ$_3$）
ＩＲ（ｎｅａｔ）　３５００，２９５０，１５００，１２２５，１０５０cm^{-1} ^1H ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）　δ　０．８７（ｔ，Ｊ＝７Ｈｚ，３Ｈ），１．２２～１．３５（ｍ，７Ｈ），１．３８～１．５０（ｍ，３Ｈ），１．６４～１．７７（ｍ，２Ｈ），２．０５（ｄ，Ｊ＝４．０Ｈｚ，１Ｈ），２．６７（ｄｄｄ，Ｊ＝１３．６，７．９，ａｎｄ５．６Ｈｚ，１），２．７６（ｄｔ，Ｊ＝１３．６ａｎｄ８．１Ｈｚ，１Ｈ），３．４６～３．５６（ｍ，１Ｈ），３．７６（ｓ，３Ｈ），３．７９（ｓ，３Ｈ），６．７０（ｄｄ，Ｊ＝８．８ａｎｄ３．０Ｈｚ，１Ｈ），６．７４（ｄ，Ｊ＝３．０Ｈｚ，１Ｈ），６．７８（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，１Ｈ）
ＭＳ　ｍ／ｚ　２８０（M^+，７１），１５２（１００），１２１（４８）
高分解能ＭＳ（M^+）：$C_{17}H_{28}O_3$として
計算値：２８０．２０３７
実測値：２８０．２０５０
【０１０８】（３－ｄ）　（Ｒ）－１－（２，５－ジメトキシフェニル）－３－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ノナンの合成
上記（３－ｃ）で得た（Ｒ）－１－（２，５－ジメトキシフェニル）－３－ノナノール１．０４ｇ（３．７ミリモル）のピリジン溶液に塩化ｐ－トルエンスルホニル１．１ｇ（５．６ミリモル）と少量の４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ピリジン（ＤＭＡＰ）を加え、室温で一晩撹拌した。反応液をセライト濾過した後、濾液を１Ｍ

塩酸に注ぎ、反応生成物をエーテル抽出し、抽出液を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（Ｋｉｅｓｅｌｇｅｌ６０，ヘキサン／酢酸エチル＝５／１）を用いて精製して、（Ｒ）－１－（２，５－ジメトキシフェニル）－３－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ノナン１．２ｇ（収率７６％）を得た。

【０１０９】無色油状物質

Ｒｆ値：０．４（ヘキサン／酢酸エチル＝５／１）

$[\alpha]_D^{20}$　＋１１．４°（Ｃ＝１．３，ＣＨＣｌ３）

ＩＲ（ｎｅａｔ）　２９５０，１５００，１３６０，１２２７，１１８０，１０５０，９００cm^{-1}

^1H ＮＭＲ（ＣＤＣｌ３）　δ　０．８６（ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，３Ｈ），１．１３～１．２９（ｍ，８Ｈ），１．６２（ｑｕａｒｔｅｔ，Ｊ＝６．１Ｈｚ，２Ｈ），１．７９～１．９０（ｍ，２Ｈ），２．４３（ｓ，３Ｈ），２．４４～２．６１（ｍ，２Ｈ），３．７４（ｓ，３Ｈ），３．７５（ｓ，３Ｈ），４．６０（ｑｕｉｎｔｅｔ，Ｊ＝５．９Ｈｚ，１Ｈ），６．６１（ｄ，Ｊ＝２．９Ｈｚ，１Ｈ），６．６９（ｄｄ，Ｊ＝８．８ａｎｄ２．９Ｈｚ，１Ｈ），６．７４（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，１Ｈ），７．３１（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２Ｈ），２．７８（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２Ｈ）

ＭＳ　ｍ／ｚ　４３４（M^+，１９），２６２（５７），１５１（１００），１２１（３９），９１（３１），５７（４５），４１（４５）

元素分析：$C_{24}H_{34}O_5S$として

計算値：Ｃ，６６．３３％；Ｈ，７．８９％；Ｓ，７．３８％

実測値：Ｃ，６６．１５％；Ｈ，７．７４％；Ｓ，７．３７％

【０１１０】（３－ｅ）　（Ｓ）－２－ヘキシルクロマン－６－オールの合成

上記（３－ｄ）で得た（Ｒ）－１－（２，５－ジメトキシフェニル）－３－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ノナン１．０３ｇ（２．４ミリモル）の塩化メチレン１５ｍｌ溶液に、－２０℃でジメチルスルフィド１．４ｍｌ（１９ミリモル）と塩化アルミニウム１．３ｇ（１０ミリモル）を加え、０℃まで昇温しながら、３時間撹拌した後、減圧濃縮した。エーテル２０ｍｌと１Ｍ塩酸５０ｍｌを加え、セライト濾過した後、反応生成物をエーテル２０ｍｌで３回抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過した後、減圧濃縮し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（Ｋｉｅｓｅｌｇｅｌ６０，ヘキサン／酢酸エチル＝５／１）を用いて精製して、（Ｓ）－２－ヘキシルクロマン－６－オール０．３９ｇ（収率７０％，７８％ｅｅ）を得た。更に（ヘキサン／エーテル＝１００／１）から再結晶させて精製した。（０．１４ｇ，収率２６％，９４％ｅｅ）

【０１１１】無色針状晶

融点　５１℃

$[\alpha]_D^{20}$　－８３．２°（Ｃ＝０．５７，ＣＨＣｌ３）

ＩＲ（ＫＢｒ）　３４００，２９５０，１５００，１３８０，１２００，８１０cm^{-1}

^1H ＮＭＲ（ＣＤＣｌ３）　δ　０．８９（ｔ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，３Ｈ），１．２５～１．７７（ｍ，１１Ｈ），１．９６（ｄｄｄｄ，Ｊ＝１３．５，６．２，３．２ａｎｄ２．２Ｈｚ，１Ｈ），２．６８（ｄｄｄ，Ｊ＝１６．６，５．６ａｎｄ３．３Ｈｚ，１Ｈ），２．８０（ｄｄｄ，Ｊ＝１６．６，１１．２ａｎｄ６．２Ｈｚ，１Ｈ），３．８７～３．９３（ｍ，１Ｈ），４．３１（ｓ，１Ｈ），６．５２（ｄ，Ｊ＝３．０Ｈｚ，１Ｈ），６．５７（ｄｄ，Ｊ＝８．６ａｎｄ３．０Ｈｚ，１Ｈ），６．６７（ｄ，Ｊ＝８．６Ｈｚ，１Ｈ）

ＭＳ　ｍ／ｚ　２３４（M^+，４９），１２３（１００），４１（１８）

元素分析：$C_{15}H_{22}O_2$として

計算値：Ｃ，７６．８８％；Ｈ，９．４６％

実測値：Ｃ，７６．５９％；Ｈ，９．５０％

【０１１２】

（実施例４）　一般式（Ｉ）の化合物の合成（１）

（＋）－２－ヘキシル－５－（４－オクチルオキシフェニル）カルボニルオキシ－２，３－ジヒドロベンゾフラン（Ｎｏ．（Ｉ－１）の化合物）の合成

４－オクチルオキシ安息香酸６３ｍｇ（０．２５ミリモル）のジクロロメタン２ｍｌ溶液に、ジシクロヘキシルカルボジイミド（ＤＣＣ）６２ｍｇ（０．３ミリモル）を加え、室温で１０分間撹拌した。実施例１で得られた（＋）－２－ヘキシル－２，３－ジヒドロベンゾフラン－５－オール５５ｍｇ（０．２５ミリモル）とＤＭＡＰ１５ｍｇを加え、更に室温で一晩撹拌した。反応液を減圧濃縮した後、エーテル３０ｍｌを加えてセライト濾過し、濾液を減圧濃縮した後、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（Ｋｉｅｓｅｌｇｅｌ６０，ヘキサン／酢酸エチル＝８０／１）を用いて精製して、（＋）－２－ヘキシル－５－（４－オクチルオキシフェニル）カルボニルオキシ－２，３－ジヒドロベンゾフラン７８ｍｇ（収率６９％，９０％ｅｅ）を得た。更にヘキサンから再結晶させて、精製物４５ｍｇ（収率４０％，９１％ｅｅ）を得た。

【０１１３】無色粉末

相転移温度　５３℃（Ｃｒ→Ｎ*）、５９℃（Ｎ－Ｉ）

$[\alpha]_D^{20}$　＋３０．５°（ｃ＝０．５７，ＣＨＣｌ３）

ＩＲ（ＫＢｒ）　２９４０，２８６０，１７３０，１６１０，１４９０，１２６０，１１７０，１１３０cm^{-1}

^1H ＮＭＲ（ＣＤＣｌ３）　δ　０．８９（ｔ，Ｊ＝６．２Ｈｚ，３Ｈ），０．９０（ｔ，Ｊ＝５．８Ｈｚ，３Ｈ），１．２５～１．５４（ｍ，１８Ｈ），１．６３～１．７２（ｍ，１Ｈ），１．８０～１．８９（ｍ，１Ｈ），１．８２（ｑｕｉｎｔｅｔ，Ｊ＝６．６Ｈｚ，２

H），2．88（dd，J＝15．6and8．0Hz，1H），3．28（dd，J＝15．6and8．9Hz，1H），4．03（t，J＝6．6Hz，2H），，4．81（quintet，J＝8．0Hz，1H），6．74（d，J＝8．5Hz，1H），6．88（dd，J＝8．5and2．5Hz，1H），6．95（d，J＝9Hz，2H），6．98（dd，J＝2．4and1．5Hz，1H），8．11（d，J＝9．0Hz，2H）

MS　m／z　452（M⁺，4），233（100），121（56）

元素分析：$C_{29}H_{40}O_4$として

計算値：C，76．95％；H，8．91％

実測値：C，76．74％；H，8．96％

【0114】（実施例5）　一般式（I）の化合物の合成（2）

（＋）－2－ヘキシル－5－［4－（4－オクチルオキシフェニル）フェニル］カルボニルオキシ－2，3－ジヒドロベンゾフラン（No.（I－2）の化合物）の合成

実施例4と同様にして、（＋）－2－ヘキシル－2，3－ジヒドロベンゾフラン－5－オール50mgと4－（4－オクチルオキシフェニル）安息香酸75mgから、（＋）－2－ヘキシル－5－［4－（4－オクチルオキシフェニル）フェニル］カルボニルオキシ－2，3－ジヒドロベンゾフラン54mg（収率44％，88％ee）を得た。更に（ヘキサン／エタノール＝10／1）から再結晶させて、精製物27mg（収率22％，90％ee）を得た。

【0115】無色粉末

相転移温度　115℃（Cr→SC*）、140℃（SC*－SA）、183℃（SA－N*）、185℃（N*－I）

$[\alpha]_D^{20}$　＋30．7°（c＝0．3，$CHCl_3$）

IR（KBr）　2940，2860，1730，1605，1490，1280，1190，825cm^{-1}

^1H NMR（$CDCl_3$）　δ　0．89（t，J＝7Hz，3H），0．90（t，J＝7Hz，3H），1．24～1．55（m，18H），1．64～1．73（m，1H），1．80～1．90（m，1H），1．81（quintet，J＝6．6Hz，2H），2．89（dd，J＝15．7and8．0Hz，1H），3．29（dd，J＝15．7and8．9Hz，1H），4．01（t，J＝6．6Hz，2H），，4．82（quintet，J＝8．0Hz，1H），6．76（d，J＝8．5Hz，1H），6．91（dd，J＝8．5and2．5Hz，1H），7．00（d，J＝8．8Hz，2H），7．00～7．02（m，1H），7．59（d，J＝8．8Hz，2H），7．68（d，J＝8．6Hz，2H），8．21（d，J＝8．6Hz，2H）

MS　m／z　528（M⁺，8），309（100），197（12）

高分解能MS（M⁺）：$C_{35}H_{44}O_4$として

計算値：528．3237

実測値：528．3266

【0116】

（実施例6）　一般式（I）の化合物の合成（3）

（＋）－2－ヘキシル－7－ニトロ－5－［4－（4－オクチルオキシフェニル）フェニル］カルボニルオキシ－2，3－ジヒドロベンゾフラン（No.（I－3）の化合物）の合成

4－（4－オクチルオキシフェニル）安息香酸308mg（0．94ミリモル）の塩化メチレン10ml溶液に、DCC214mg（1．0ミリモル）を加え、室温で0．5時間撹拌した後、実施例2で得られた（－）－2－ヘキシル－7－ニトロ－2，3－ジヒドロベンゾフラン－5－オール250mg（0．94ミリモル）とDMAP60mgを加え、更に室温で一晩撹拌した。反応液を減圧濃縮した後、エーテル30mlを加えてセライト濾過し、濾液を減圧濃縮した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（Kieselgel60，ヘキサン／酢酸エチル＝10／1～3／1）を用いて精製して、（＋）－2－ヘキシル－7－ニトロ－5－［4－（4－オクチルオキシフェニル）フェニル］カルボニルオキシ－2，3－ジヒドロベンゾフラン380mg（収率70％）を得た。

【0117】黄色針状晶

相転移温度　111℃（Cr→SC*）、112℃（SC*－SA）、180℃（SA－I）

$[\alpha]_D^{20}$　＋2．4°（c＝0．51，$CHCl_3$）

IR（KBr）　2900，1730（CO），1600，1522，1250，1180，820，760cm^{-1}

^1H NMR（$CDCl_3$）　δ　0．90（t，J＝6．9Hz，3H），0．91（t，J＝7Hz，3H），1．25～1．57（m，18H），1．65～1．80（m，1H），1．82（quintet，J＝6．7Hz，2H），1．90～2．02（m，1H），2．99（dd，J＝16．2and7．4Hz，1H），3．42（dd，J＝16．2and8．9Hz，1H），4．02（t，J＝6．6Hz，2H），5．11（ddt，J＝8．7，7．4，and6．8Hz，1H），7．01（d，J＝8．8Hz，2H），7．33（dt，J＝2．4and1．1Hz，1H），7．60（d，J＝8．8Hz，2H），7．70（d，J＝8．6Hz，2H），7．79（d，J＝2．4Hz，1H），8．20（d，J＝8．6Hz，2H）

MS　m／z　573（M⁺，1），309（100）

元素分析：$C_{35}H_{43}NO_6$として

計算値：Ｃ，７３．２７％；Ｈ，７．５５％；Ｎ，２．４４％
実測値：Ｃ，７３．１３％；Ｈ，７．５１％；Ｎ，２．２９％

【０１１８】（実施例７）　一般式（Ｉ）の化合物の合成（４）

（Ｓ）－２－ヘキシル－６－（４－オクチルオキシフェニル）カルボニルオキシクロマン（No.（Ｉ－４）の化合物）の合成

４－オクチルオキシ安息香酸５０ｍｇ（０．２ミリモル）のジクロロメタン溶液に、ＤＣＣ４９ｍｇ（０．２４ミリモル）を加えて１０分間撹拌した後、実施例３で得られた（Ｓ）－２－ヘキシルクロマン－６－オール４７ｍｇ（０．２ミリモル）と少量のＤＭＡＰを加えて室温で１晩撹拌した。反応液を減圧濃縮した後、エーテル５０ｍｌを加えてセライト濾過した。濾液を減圧濃縮し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（Ｋｉｅｓｅｌｇｅｌ６０，ヘキサン／酢酸エチル＝５／１）を用いて精製して、（Ｓ）－２－ヘキシル－６－（４－オクチルオキシフェニル）カルボニルオキシクロマン６６ｍｇ（収率７０％）を得た。更に（ヘキサン／エーテル＝１０／１）から再結晶させて、精製物５２ｍｇ（収率５６％，９８％ｅｅ）を得た。

【０１１９】無色針状晶

相転移温度　７２℃（Ｃｒ→Ｎ*）、７９℃（Ｎ*－Ｉ）

$[\alpha]_D^{20}$　－５４．６°（Ｃ＝０．５２，ＣＨＣｌ３）

ＩＲ（ＫＢｒ）　２９４０，１７３０（ＣＯ），１６０２，１４９５，１２８０，１２６０，１１７５cm^{-1}

^1H ＮＭＲ（ＣＤＣｌ３）　δ　０．８９（ｔ，Ｊ＝７Ｈｚ，３Ｈ），０．９０（ｔ，Ｊ＝７Ｈｚ，３Ｈ），１．２５～１．７９（ｍ，２１Ｈ），１．８２（ｑｕｉｎｔｅｔ，Ｊ＝６．６Ｈｚ，２Ｈ），１．９５～２．０２（ｍ，１Ｈ），２．７５（ｄｄｄ，Ｊ＝１６．６，５．３，ａｎｄ３．２Ｈｚ，１Ｈ），２．８６（ｄｄｄ，Ｊ＝１６．６，１１．１，ａｎｄ６．１Ｈｚ，１Ｈ），３．９８（ｄｄｄｄ，Ｊ＝９．７，７．４，５．４，ａｎｄ２．１Ｈｚ，１Ｈ），４．０３（ｔ，Ｊ＝６．５Ｈｚ，２Ｈ），６．８１（ｄｄ，Ｊ＝７．０ａｎｄ２．３Ｈｚ，１Ｈ），６．８６～６．９１（ｍ，２Ｈ），６．９５（ｄ，Ｊ＝９Ｈｚ，２Ｈ），８．１１（ｄ，Ｊ＝９Ｈｚ，２Ｈ）

ＭＳ　ｍ／ｚ　４６６（Ｍ+，５），２３３（１００），１２１（５５）

元素分析：$C_{30}H_{42}O_4$として

計算値：Ｃ，７７．２２％；Ｈ，９．０７％

実測値：Ｃ，７６．９９％；Ｈ，８．９５％

【０１２０】（実施例８）　一般式（Ｉ）の化合物の合成（５）

（Ｓ）－２－ヘキシル－６－［４－（４－オクチルオキシフェニル）フェニル］カルボニルオキシクロマン（No.（Ｉ－５）の化合物）の合成

実施例７と同様にして、（Ｓ）－２－ヘキシルクロマン－６－オール４５ｍｇ（０．１９ミリモル）と４－（４－オクチルオキシフェニル）安息香酸８１ｍｇから、（Ｓ）－２－ヘキシル－６－［４－（４－オクチルオキシフェニル）フェニル］カルボニルオキシクロマン７４ｍｇ（収率７１％）を得た。更に（ヘキサン／エタノール＝４／１）から再結晶させて、精製物５６ｍｇ（収率５４％，９６％ｅｅ）を得た。

【０１２１】無色針状晶

相転移温度　１１６℃（Ｃｒ－ＳＣ*）、１５９℃（ＳＣ*－ＳＡ）、１７８℃（ＳＡ－Ｎ*）、１９８℃（Ｉ－Ｎ*）

$[\alpha]_D^{20}$　－５２．０°（Ｃ＝０．６８，ＣＨＣｌ３）

ＩＲ（ＫＢｒ）　２９４０，１７３０（ＣＯ），１６０２，１５００，１２８０，１１９８，１０８０，８３０cm^{-1}

^1H ＮＭＲ（ＣＤＣｌ３）　δ　０．９０（ｔ，Ｊ＝７Ｈｚ，３Ｈ），０．９１（ｔ，Ｊ＝６．９Ｈｚ，３Ｈ），１．２５～１．７９（ｍ，２１Ｈ），１．８２（ｑｕｉｎｔｅｔ，Ｊ＝６．７Ｈｚ，２Ｈ），１．９６～２．０４（ｍ，１Ｈ），２．７６（ｄｄｄ，Ｊ＝１６．７，５．５，ａｎｄ３．３Ｈｚ，１Ｈ），２．８７（ｄｄｄ，Ｊ＝１６．７，１１．１，ａｎｄ６．０Ｈｚ，１Ｈ），３．９９（ｄｄｄｄ，Ｊ＝９．６，７．３，５．４，ａｎｄ２．１Ｈｚ，１Ｈ），４．０２（ｔ，Ｊ＝６．６Ｈｚ，２Ｈ），６．３３（ｄｄ，Ｊ＝７．０ａｎｄ２．２Ｈｚ，１Ｈ），６．９０～６．９４（ｍ，２Ｈ），７．００（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，２Ｈ），７．５９（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，２Ｈ），７．６７（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ），８．２１（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ）

ＭＳ　ｍ／ｚ　５４２（Ｍ+，６），３０９（１００）

元素分析：$C_{36}H_{46}O_4$として

計算値：Ｃ，７９．６７％；Ｈ，８．５４％

実測値：Ｃ，７９．５２％；Ｈ，８．４２％

【０１２２】

（実施例９）　一般式（Ｉ）の化合物の合成（６）

（Ｓ）－６－（トランス－４－ヘプチルシクロヘキシル）カルボニルオキシ－２－ヘキシルクロマン（No.（Ｉ－６）の化合物）の合成

実施例７と同様にして、（Ｓ）－２－ヘキシルクロマン－６－オール４０ｍｇ（０．１７ミリモル）とトランス－４－ヘプチルシクロヘキサンカルボン酸３９ｍｇから、（Ｓ）－６－（トランス－４－ヘプチルシクロヘキシル）カルボニルオキシ－２－ヘキシルクロマン５５ｍｇ（収率７３％，９５％ｅｅ）を得た。

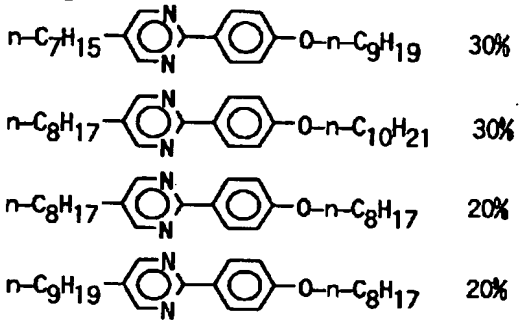
【０１２３】無色針状晶

相転移温度　５１℃（Ｃｒ→Ｎ*）、４５℃（ＳＡ－Ｎ*）、７４℃（Ｎ*－Ｉ）

$[\alpha]_D^{20}$　－５６．４°（Ｃ＝１．０，ＣＨＣｌ３）
ＩＲ（ＫＢｒ）　２９３０，１７４０（ＣＯ），１４９０，１２２０ｃｍ$^{-1}$
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ３）　δ　０．８８（ｔ，Ｊ＝７Ｈｚ，３Ｈ），０．８９（ｔ，Ｊ＝７Ｈｚ，３Ｈ），０．９３～１．０２（ｍ，２Ｈ），１．１６～１．７８（ｍ，２６Ｈ），１．８５（ｄ，Ｊ＝１３．９Ｈｚ，２Ｈ），１．９６（ｄｄｄｄ，Ｊ＝１３．５，６．０，３．２ａｎｄ２．４Ｈｚ，１Ｈ），２．１０（ｄ，Ｊ＝１３．９Ｈｚ，２Ｈ），２．４３（ｔｔ，Ｊ＝１２．５ａｎｄ３．３Ｈｚ，１Ｈ），２．７１（ｄｄｄ，Ｊ＝１６．７，５．５ａｎｄ３．２Ｈｚ，１Ｈ），２．８２（ｄｄｄ，Ｊ＝１６．７，１１．２ａｎｄ６．２Ｈｚ，１Ｈ），３．９５（ｄｄｄｄ，Ｊ＝９．７，７．３，５．３ａｎｄ２．１Ｈｚ，１Ｈ），６．７１～６．７８（ｍ，３Ｈ）
ＭＳ　ｍ／ｚ　４４３（Ｍ$^+$＋１，２），２３４（１００）
元素分析：$C_{29}H_{46}O_3$として
計算値：Ｃ，７８．６８％；Ｈ，１０．４７％
実測値：Ｃ，７８．４２％；Ｈ，１０．５１％

【０１２４】（実施例１０）　ＳＣ*液晶組成物の調製
以下の組成からなるＳＣ母体液晶（Ｈ－１）を調製した。

【０１２５】
【化２３】



【０１２６】この母体液晶の相転移温度は以下の通りであった。
１２．５℃（Ｃｒ→ＳＣ）、５５．５℃（ＳＣ－ＳＡ）、６４．５℃（ＳＡ－Ｎ）、７０℃（Ｎ－Ｉ）
このＳＣ母体液晶（Ｈ－１）９５％及びNo.（Ｉ－１）の化合物５％からなるＳＣ*液晶成物（Ｍ－１）を調製した。その相転移温度は以下の通りであった。
【０１２７】５２℃（ＳＣ*－ＳＡ）、６１．５℃（ＳＡ－Ｎ*）、６７℃（Ｎ*－Ｉ）
なお、融点は明確でなかった。
【０１２８】同様にして、母体液晶（Ｈ－１）９０％及びNo.（Ｉ－１）の化合物１０％からなるＳＣ*液晶組成物（Ｍ－２）を調製した。その相転移温度は以下の通り

であった。
【０１２９】４８．５℃（ＳＣ*－ＳＡ）、５８℃（ＳＡ－Ｎ*）、６６℃（Ｎ*－Ｉ）
【０１３０】同様にして、母体液晶（Ｈ－１）９０％及びNo.（Ｉ－２）の化合物１０％からなるＳＣ*液晶組成物（Ｍ－３）を調製した。その相転移温度は以下の通りであった。
【０１３１】５１℃（ＳＣ*－ＳＡ）、６７．５℃（ＳＡ－Ｎ*）、７５℃（Ｎ*－Ｉ）
【０１３２】同様にして、母体液晶（Ｈ－１）９５重量％及びNo.（Ｉ－３）の化合物５％からなるＳＣ*液晶組成物（Ｍ－４）を調製した。その相転移温度は以下の通りであった。
【０１３３】５４．５℃（ＳＣ*－ＳＡ）、６８℃（ＳＡ－Ｎ*）、７１．５℃（Ｎ*－Ｉ）
【０１３４】同様にして、母体液晶（Ｈ－１）９０％及びNo.（Ｉ－３）の化合物１０％からなるＳＣ*液晶組成物（Ｍ－５）を調製した。その相転移温度は以下の通りであった。
【０１３５】４８．５℃（ＳＣ*－ＳＡ）、７１．５℃（ＳＡ－Ｎ*）、７４℃（Ｎ*－Ｉ）
【０１３６】同様にして、母体液晶（Ｈ－１）８５％及びNo.（Ｉ－４）の化合物１５％からなるＳＣ*液晶組成物（Ｍ－６）を調製した。その相転移温度は以下の通りであった。
【０１３７】４８℃（ＳＣ*－ＳＡ）、５３．５℃（ＳＡ－Ｎ*）、６６℃（Ｎ*－Ｉ）
【０１３８】同様にして、母体液晶（Ｈ－１）７５％及びNo.（Ｉ－５）の化合物２５％からなるＳＣ*液晶組成物（Ｍ－７）を調製した。その相転移温度は以下の通りであった。
【０１３９】５４℃（ＳＣ*－ＳＡ）、７０℃（ＳＡ－Ｎ*）、７９．５℃（Ｎ*－Ｉ）
【０１４０】同様にして、母体液晶（Ｈ－１）９０％及びNo.（Ｉ－６）の化合物１０％からなるＳＣ*液晶組成物（Ｍ－８）を調製した。その相転移温度は以下の通りであった。
【０１４１】４５℃（ＳＣ*－ＳＡ）、５８℃（ＳＡ－Ｎ*）、６５．５℃（Ｎ*－Ｉ）
【０１４２】同様にして、母体液晶（Ｈ－１）９８％及びNo.（ＩＩ－１）の化合物２％からなるＳＣ*液晶組成物（Ｍ－９）を調製した。その相転移温度は以下の通りであった。
【０１４３】４９℃（ＳＣ*－ＳＡ）、５６℃（ＳＡ－Ｎ*）、６４．５℃（Ｎ*－Ｉ）
【０１４４】（実施例１１）　液晶表示素子の作製
実施例１０で得られたＳＣ*液晶組成物（Ｍ－１）を等方性液体（Ｉ）相まで加熱し、これを厚さ２μｍの２枚の透明電極板（ポリイミドコーティングーラビングによる配向処理を施してある）からなるガラスセルに充填し

て、表示用素子を作製した。これを室温まで徐冷したところ均一に配向したＳＣ*相のセルが得られた。このセルに電界強度１０V_{p-p}／μｍ、５０Ｈｚの矩形波を印加して、その電気光学的応答を測定したところ、２５℃で３６０μ秒という高速応答が確認できた。このときのチルト角は１８．８°であった。また自発分極は＋０．４９nC／cm²であった。

【０１４５】同様にして、ＳＣ*液晶組成物（Ｍ－２）～（Ｍ－８）を用いて液晶表示用素子を各々作製し、その特性を測定した。結果を以下に示す。

（Ｍ－２）：応答２０６μ秒、チルト角２２．２°、自発分極＋２．５８nC／cm²

（Ｍ－３）：応答２５０μ秒、自発分極＋１．３７nC／cm²

（Ｍ－４）：応答１５６μ秒、チルト角２１．４°、自発分極＋３．７４nC／cm²

（Ｍ－５）：応答１００μ秒、チルト角２０．２°、自発分極＋７．１７nC／cm²

（Ｍ－６）：応答６７０μ秒、チルト角１９．２°、自発分極＋０．１nC／cm²

（Ｍ－７）：応答８００μ秒、チルト角１６．５°

（Ｍ－８）：応答５１５μ秒、チルト角１７．０°、自発分極－０．４４nC／cm²

（Ｍ－９）：応答９４０μ秒、チルト角１５．８°

【０１４６】次に、No.（Ｉ－２）の化合物を用いて同様にして表示用セルを作製した。１００℃でその特性を測定したところ、応答は４５μ秒で、自発分極は＋６４nC／cm²、チルト角は２１．４°であった。

【０１４７】

【発明の効果】本発明の一般式（Ｉ）、一般式（ＩＩ）で表わされる光学活性な環状エーテル骨格を有する化合物は、ＳＣ相を示す母体液晶にキラルドーパントとして少量添加するだけで、充分な自発分極を誘起することができ、広い温度範囲で高速応答が可能で、且つ配向性の優れた液晶組成物を提供することができる。

【０１４８】また、工業的にも容易に製造でき、無色で水、光等に対する化学的安定性にも優れているので非常に実用的である。更に、本発明の強誘電性液晶組成物は、約１００μ秒の高速応答を実現することも可能であり、表示用光スイッチング素子の構成材料として極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｃ０７Ｄ 407/12	３０７	7602－4Ｃ		
	３１１	7602－4Ｃ		
Ｃ０９Ｋ 19/34		9279－4Ｈ		
Ｇ０９Ｆ 9/35	３０３	7244－5Ｇ		

(72)発明者　楠本　哲生
神奈川県相模原市南台１－９－２－102

(72)発明者　佐藤　健一
神奈川県相模原市上溝35－11